



Espacenet

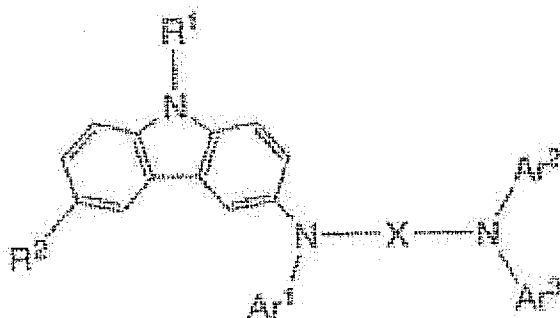
# Bibliographic data: JP 2006298895 (A)

## CARBAZOLE DERIVATIVE AND LIGHT-EMITTING ELEMENT AND LIGHT-EMITTING APPARATUS USING CARBAZOLE DERIVATIVE

**Publication date:** 2006-11-02  
**Inventor(s):** NAKAJIMA HARUE; KAWAKAMI SACHIKO; KUMAKI DAISUKE +  
**Applicant(s):** SEMICONDUCTOR ENERGY LAB +  
**Classification:** - international: C07D209/88; C09K11/06; H01L51/50  
 - European:  
**Application number:** JP20050303732 20051018  
**Priority number (s):** JP20040304225 20041019; JP20040333344 20041117; JP20050084533 20050323; JP20050303732 20051018

### Abstract of JP 2006298895 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material having excellent hole injecting and hole transporting properties, and a light-emitting element and a light-emitting apparatus which use the material having excellent hole injecting and hole transporting properties. ; SOLUTION: A carbazole derivative represented by formula (1) is used. This carbazole derivative excels in hole injecting and by using the carbazole derivative as a hole injecting material in the hole injecting layer of a light-emitting element, the driving voltage can be reduced. Further, by applying this substance to a light-emitting element and a light-emitting apparatus, a lower driving voltage, enhanced emission efficiency, a longer lifetime, and enhanced reliability can be realized. ; COPYRIGHT: (C)2007,JPO&INPIT



(1)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-298895

(P2006-298895A)

(43) 公開日 平成18年11月2日(2006.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07D 209/88</b> (2006.01)	C07D 209/88 CSP	3K007
<b>H01L 51/50</b> (2006.01)	H05B 33/14 B	4C204
<b>C09K 11/06</b> (2006.01)	H05B 33/22 D	
	C09K 11/06 645	
	C09K 11/06 690	

審査請求 未請求 請求項の数 34 OL (全 64 頁)

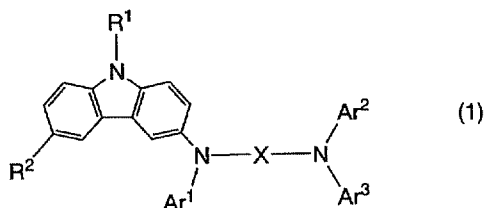
(21) 出願番号	特願2005-303732 (P2005-303732)	(71) 出願人	000153878
(22) 出願日	平成17年10月18日 (2005.10.18)		株式会社半導体エネルギー研究所
(31) 優先権主張番号	特願2004-304225 (P2004-304225)		神奈川県厚木市長谷398番地
(32) 優先日	平成16年10月19日 (2004.10.19)	(72) 発明者	中島 晴恵
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2004-333344 (P2004-333344)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成16年11月17日 (2004.11.17)	(72) 発明者	川上 祥子
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2005-84533 (P2005-84533)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成17年3月23日 (2005.3.23)	(72) 発明者	熊木 大介
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内
		Fターム (参考)	3K007 AB05 AB06 DB03 FA01
			4C204 BB05 CB25 EB01 FB08 GB32

(54) 【発明の名称】 カルバゾール誘導体およびカルバゾール誘導体を用いた発光素子、並びに発光装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 正孔注入性および正孔輸送性に優れた材料および該材料を用いた発光素子および発光装置を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で表されるカルバゾール誘導体を用いる。カルバゾール誘導体は、正孔注入性に優れており、正孔注入性材料として発光素子の正孔注入層に用いることにより、駆動電圧を低減することができる。また、この物質を発光素子および発光装置に適用することで、駆動電圧の低減、発光効率の向上、長寿命化、信頼性の向上を実現することができる。



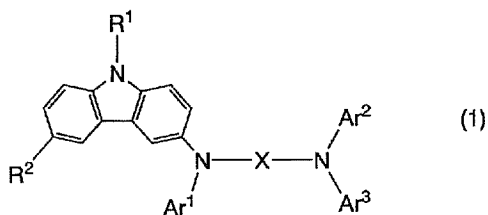
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式 (1) で示されるカルバゾール誘導体。

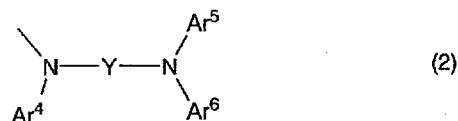
## 【化 1】



10

(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～25 のアリール基、炭素数 5～9 のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数 1～7 のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、一般式 (2) で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^6$ は炭素数 6～25 のアリール基、炭素数 5～9 のヘテロアリール基のいずれかを表し、X および Y は炭素数 6～25 の 2 価の芳香族炭化水素基、炭素数 5～10 の 2 価の複素環基のいずれかを表す。)

## 【化 2】



20

## 【請求項 2】

請求項 1 において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであることを特徴とするカルバゾール誘導体。

## 【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 において、 $R^2$ は水素、または tert-ブチル基であることを特徴とするカルバゾール誘導体。

## 【請求項 4】

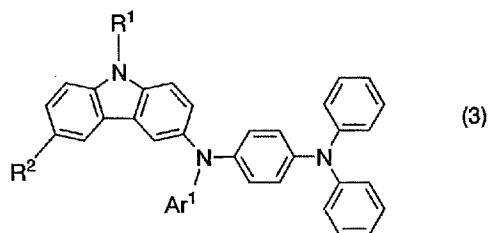
請求項 1 または請求項 2 において、 $R^2$ は一般式 (2) の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$ と  $Ar^4$ 、 $Ar^2$ と  $Ar^5$ 、 $Ar^3$ と  $Ar^6$ 、X と Y、がそれぞれ同一である構造を有していることを特徴とするカルバゾール誘導体。

30

## 【請求項 5】

一般式 (3) で示されるカルバゾール誘導体。

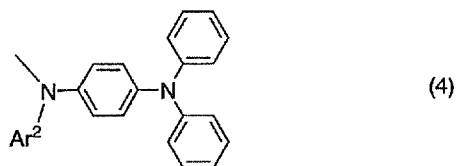
## 【化 3】



40

(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～25 のアリール基、炭素数 5～9 のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数 1～7 のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、一般式 (4) で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^2$ は同一でも異なっても良く、炭素数 6～25 のアリール基、炭素数 5～9 のヘテロアリール基のいずれかを表す。)

## 【化 4】



## 【請求項 6】

請求項 5 において、 $R^1$  は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであることを特徴とするカルバゾール誘導体。

## 【請求項 7】

請求項 5 または請求項 6 において、 $R^2$  は、水素、または tert-ブチル基であることを特徴とするカルバゾール誘導体。

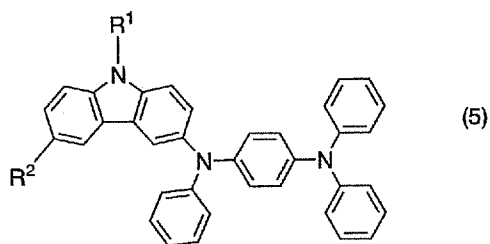
## 【請求項 8】

請求項 5 または請求項 6 において、 $R^2$  は一般式 (4) の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  は同一の構造を有していることを特徴とするカルバゾール誘導体。

## 【請求項 9】

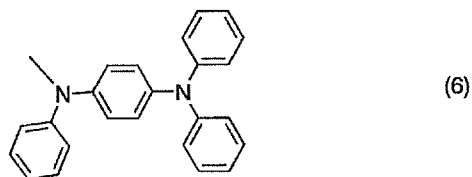
一般式 (5) で示されるカルバゾール誘導体。

## 【化 5】



(式中、 $R^1$  は、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～25 のアリール基、炭素数 5～9 のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数 1～7 のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$  は、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、構造式 (6) で示される置換基のいずれかを表す。)

## 【化 6】



## 【請求項 10】

請求項 9 において、 $R^1$  は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであることを特徴とするカルバゾール誘導体。

## 【請求項 11】

請求項 9 または請求項 10 において、 $R^2$  は、水素、または tert-ブチル基であることを特徴とするカルバゾール誘導体。

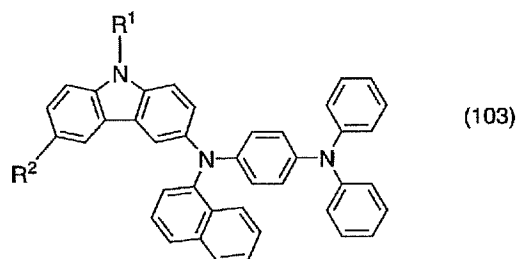
## 【請求項 12】

請求項 9 または請求項 10 において、 $R^2$  は構造式 (6) の構造を有していることを特徴とするカルバゾール誘導体。

## 【請求項 13】

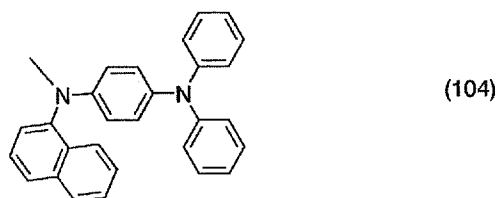
一般式 (103) で示されるカルバゾール誘導体。

## 【化 7】



(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、構造式(104)で示される置換基のいずれかを表す。)

## 【化 8】



## 【請求項 1 4】

請求項 1 3 において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであることを特徴とするカルバゾール誘導体。

## 【請求項 1 5】

請求項 1 3 または 請求項 1 4 において、 $R^2$ は、水素、または tert-ブチル基あることを特徴とするカルバゾール誘導体。

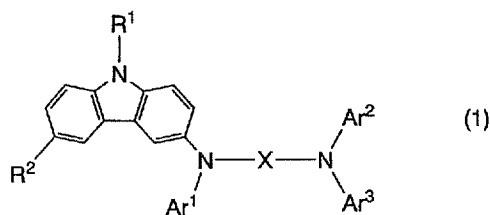
## 【請求項 1 6】

請求項 1 3 または 請求項 1 4 において、 $R^2$ は構造式(104)の構造を有していることを特徴とするカルバゾール誘導体。

## 【請求項 1 7】

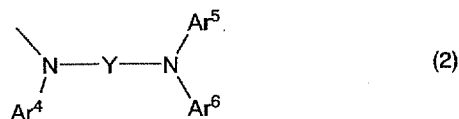
一対の電極間に発光物質を含む層を有し、前記発光物質を含む層は、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

## 【化 9】



(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、一般式(2)で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^6$ は炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、XおよびYは炭素数6～25の2価の芳香族炭化水素基、炭素数5～10の2価の複素環基のいずれかを表す。)

## 【化 10】



## 【請求項 18】

請求項 17 において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであるカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

## 【請求項 19】

請求項 17 または 請求項 18 において、 $R^2$ は水素、または tert-ブチル基であるカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。 10

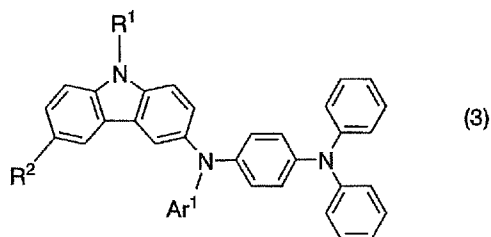
## 【請求項 20】

請求項 17 または 請求項 18 において、 $R^2$ は一般式 (2) の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$ と  $Ar^4$ 、 $Ar^2$ と  $Ar^5$ 、 $Ar^3$ と  $Ar^6$ 、Xと Y、がそれぞれ同一である構造を有しているカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

## 【請求項 21】

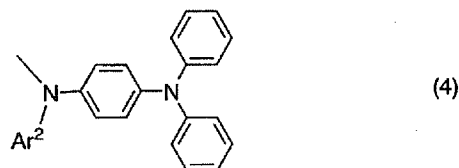
一対の電極間に発光物質を含む層を有し、前記発光物質を含む層は、一般式 (3) で示されるカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

## 【化 11】



(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～25 のアリール基、炭素数 5～9 のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数 1～7 のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、一般式 (4) で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^2$ は同一でも異なっても良く、炭素数 6～25 のアリール基、炭素数 5～9 のヘテロアリール基のいずれかを表す。)

## 【化 12】



## 【請求項 22】

請求項 21 において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであるカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。 40

## 【請求項 23】

請求項 21 または 請求項 22 において、 $R^2$ は、水素、または tert-ブチル基であるカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

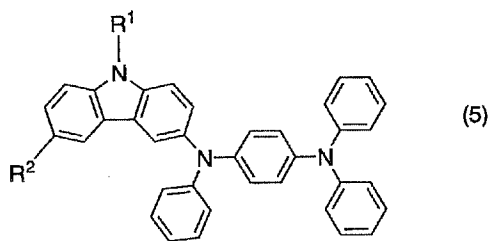
## 【請求項 24】

請求項 21 または 請求項 22 において、 $R^2$ は一般式 (4) の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$ と  $Ar^2$ は同一の構造を有しているカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

## 【請求項 25】

一対の電極間に発光物質を含む層を有し、前記発光物質を含む層は、一般式（５）で示されるカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

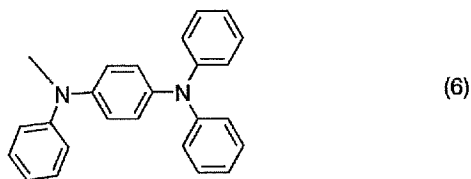
【化１３】



10

（式中、 $R^1$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～２５のアリール基、炭素数５～９のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数１～７のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、構造式（６）で示される置換基のいずれかを表す。）

【化１４】



20

【請求項２６】

請求項２５において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであるカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

【請求項２７】

請求項２５または請求項２６において、 $R^2$ は、水素、またはtert-ブチル基あるカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

【請求項２８】

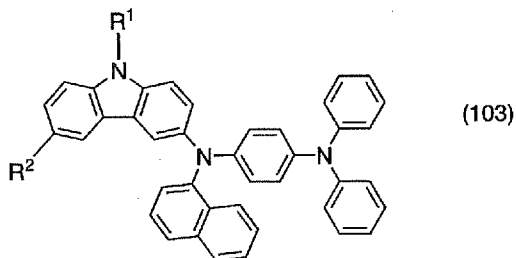
請求項２５または請求項２６において、 $R^2$ は構造式（６）の構造を有しているカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

30

【請求項２９】

一対の電極間に発光物質を含む層を有し、前記発光物質を含む層は、一般式（１０３）で示されるカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

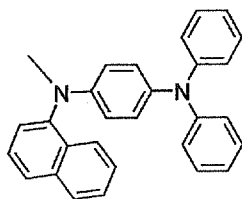
【化１５】



40

（式中、 $R^1$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～２５のアリール基、炭素数５～９のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数１～７のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、構造式（１０４）で示される置換基のいずれかを表す。）

## 【化 1 6】



(104)

## 【請求項 3 0】

請求項 2 9 において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、*tert*-ブチル基、フェニル基のいずれかであるカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

10

## 【請求項 3 1】

請求項 2 8 または 請求項 2 9 において、 $R^2$ は、水素、または *tert*-ブチル基あるカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

## 【請求項 3 2】

請求項 2 8 または 請求項 2 9 において、 $R^2$ は構造式 (1 0 4) の構造を有しているカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

## 【請求項 3 3】

請求項 1 7 乃至 請求項 3 2 のいずれか一項において、前記発光素子を含む層は前記カルバゾール誘導体を含む層を有し、前記一対の電極のうち一方は陽極であり、陽極は前記カルバゾール誘導体を含むと接していることを特徴とする発光素子。

20

## 【請求項 3 4】

請求項 1 7 乃至 請求項 3 3 のいずれか一項に記載の発光素子を有する発光装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本発明は、カルバゾール誘導体に関する。また、一対の電極と、電界を加えることで発光が得られる発光物質を含む層と、を有する発光素子に関する。また、このような発光素子を有する発光装置に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

発光材料を用いた発光素子は、薄型軽量、高速応答性、直流低電圧駆動などの特徴を有しており、次世代のフラットパネルディスプレイへの応用が期待されている。また、発光素子をマトリクス状に配置した発光装置は、従来の液晶表示装置と比較して、視野角が広く視認性が優れる点に優位性があると言われている。

## 【0 0 0 3】

発光素子の発光機構は、一対の電極間に発光層を挟んで電圧を印加することにより、陰極から注入された電子および陽極から注入された正孔が発光層の発光中心で再結合して分子励起子を形成し、その分子励起子が基底状態に戻る際にエネルギーを放出して発光するといわれている。励起状態には一重項励起と三重項励起が知られ、発光はどちらの励起状態を経ても可能であると考えられている。

40

## 【0 0 0 4】

このような発光素子に関しては、その素子特性を向上させる上で、材料に依存した問題が多く、これらを克服するために素子構造の改良や材料開発等が行われている。

## 【0 0 0 5】

発光物質を含む層に用いられる材料の一例として、光導電性に優れたカルバゾール骨格を有する材料（カルバゾール誘導体）が挙げられる。具体的には、1, 3, 5-トリス[4-(*N*-カルバゾリル)フェニル]ベンゼン（略称：TCBP）が挙げられる（特許文献 1 参照）。

50



## 【0006】

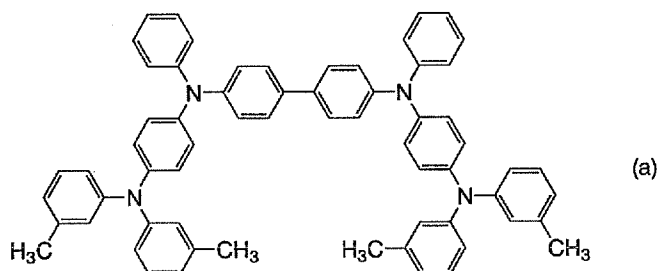
T C B P は、正孔輸送層を形成するための材料として提案されている。しかし、カルバゾール骨格を有する材料はイオン化ポテンシャルが大きいものが多く、電極からの正孔注入性はあまり良くない。

## 【0007】

一方、正孔注入性および正孔輸送性材料として多く用いられている材料としては、例えば、構造式 (a) で示される 4, 4' -ビス (N - { 4 - [ N, N -ビス ( 3 -メチルフェニル ) アミノ ] フェニル } - N -フェニルアミノ ) ビフェニル (略称 : D N T P D) が挙げられる (特許文献 2 参照)。

## 【0008】

## 【化 1】



4, 4' -ビス (N - { 4 - [ N, N -ビス ( 3 -メチルフェニル ) アミノ ]  
フェニル } - N -フェニルアミノ ) ビフェニル

## 【0009】

D N T P D は、イオン化ポテンシャルが小さく正孔注入性に優れている。また、正孔輸送性も有しており、発光素子の正孔注入層や正孔輸送層に多く用いられている。しかし、まだ十分な性質を備えているとは言えず、より良い特性を有する材料の開発が求められている。

【特許文献 1】特許第 3 2 1 0 4 8 1 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 3 0 1 9 3 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

上記問題を鑑み、正孔注入性および正孔輸送性に優れた材料を提供することを目的とする。また、正孔注入性および正孔輸送性に優れた材料を用いた発光素子および発光装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

## 【0011】

本発明者らは、下記一般式 (1) で表されるカルバゾール誘導体が優れた正孔注入性および正孔輸送性を有することを見いだした。

## 【0012】

よって、本発明は、下記一般式 (1) で表されるカルバゾール誘導体を提供するものである。

## 【0013】

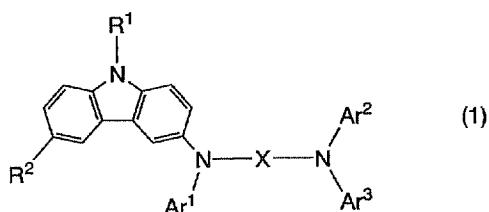
10

20

30

40

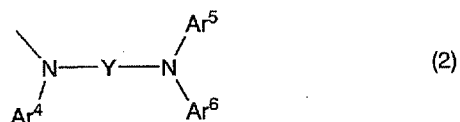
## 【化 2】



(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、一般式(2)で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^6$ はそれぞれ同一でも異なっても良く、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、XおよびYはそれぞれ同一でも異なっても良く、炭素数6～25の2価の芳香族炭化水素基、炭素数5～10の2価の複素環基のいずれかを表す。)

【0014】

## 【化 3】



【0015】

上記一般式(1)において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0016】

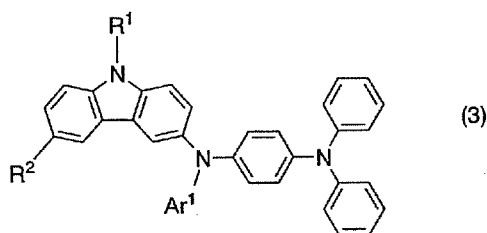
また、上記一般式(1)において、 $R^2$ は水素、またはtert-ブチル基であることが好ましい。または、 $R^2$ は一般式(2)の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$ と $Ar^4$ 、 $Ar^2$ と $Ar^5$ 、 $Ar^3$ と $Ar^6$ 、XとY、がそれぞれ同一である構造を有していることが好ましい。

【0017】

特に、下記一般式(3)に示される構造を有するカルバゾール誘導体であることが好ましい。

【0018】

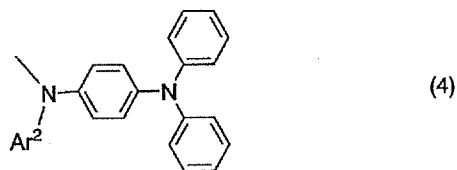
## 【化 4】



(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、一般式(4)で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^2$ は同一でも異なっても良く、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表す。)

【0019】

## 【化 5】



## 【0020】

上記一般式(3)において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

10

## 【0021】

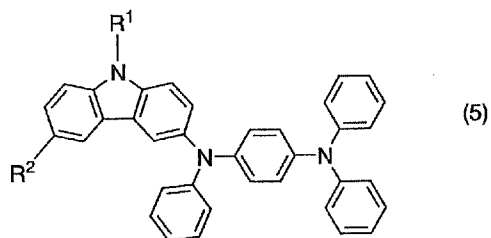
また、上記一般式(3)において、 $R^2$ は、水素、またはtert-ブチル基であることが好ましい。または、 $R^2$ が一般式(4)の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$ と $Ar^2$ は同一の構造を有していることが好ましい。

## 【0022】

さらに好ましくは、下記一般式(5)に示される構造を有するカルバゾール誘導体であることが好ましい。

## 【0023】

## 【化 6】



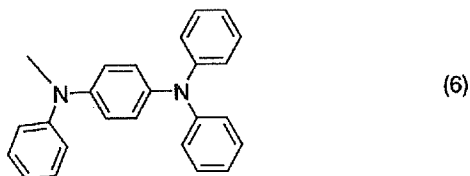
20

(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~25のアリール基、炭素数5~9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1~7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1~6のアルキル基、構造式(6)で示される置換基のいずれかを表す。)

30

## 【0024】

## 【化 7】



## 【0025】

上記一般式(5)において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

40

## 【0026】

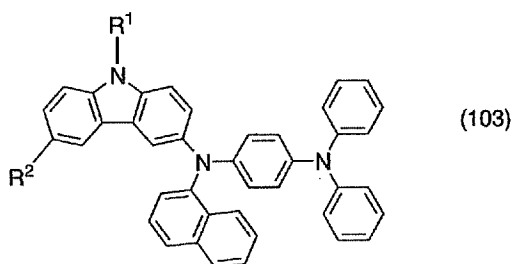
また、上記一般式(5)において、 $R^2$ は、水素、またはtert-ブチル基であることが好ましい、または、 $R^2$ が構造式(6)の構造を有していることが好ましい。

## 【0027】

また、好ましくは、下記一般式(103)に示される構造を有するカルバゾール誘導体であることが好ましい。

## 【0028】

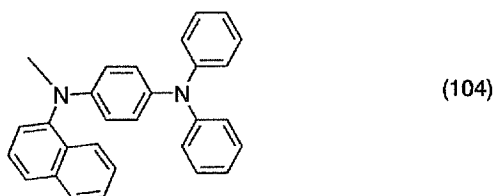
## 【化 8】



(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、構造式(104)で示される置換基のいずれかを表す。)

【0029】

## 【化 9】



【0030】

上記一般式(103)において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0031】

また、上記一般式(103)において、 $R^2$ は、水素、またはtert-ブチル基であることが好ましい、または、 $R^2$ が構造式(104)の構造を有していることが好ましい。

【0032】

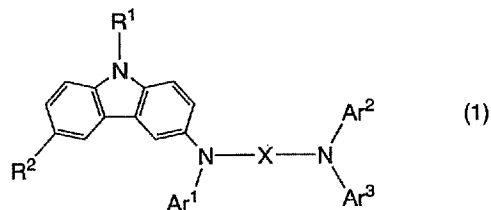
また、本発明のカルバゾール誘導体は、発光素子に用いることができる。

【0033】

よって、本発明の発光素子は、一対の電極間に発光物質を含む層とを有し、発光物質を含む層は、一般式(1)で表されるカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする。

【0034】

## 【化 10】



(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、一般式(2)で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^6$ はそれぞれ同一でも異なっていても良く、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、XおよびYはそれぞれ同一でも異なっていても良く、炭素数6～25の2価の芳香族炭化水素基、炭素数5～10の2価の複素環基のいずれかを表す。)

【0035】

10

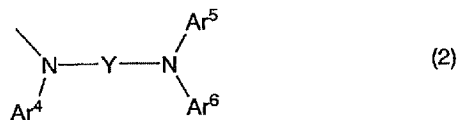
20

30

40

50

## 【化 1 1】



## 【0036】

なお、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔注入性に優れているため、一般式(1)で表されるカルバゾール誘導体を正孔注入性材料として含むことが好ましい。つまり、本発明のカルバゾール誘導体を陽極と接する層に用いることが好ましい。

## 【0037】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔輸送性にも優れているため、正孔輸送性材料として用いることができる。具体的には、発光物質を含む層のうち、正孔注入層、正孔輸送層、発光層のホスト材料、発光層のゲスト材料として用いることが好ましい。

## 【0038】

なお、本発明における陽極とは、発光物質を含む層に正孔を注入する電極のことを示す。また、本発明における陰極とは、発光物質を含む層に電子を注入する電極を示す。

## 【0039】

また、本発明の発光装置は、一対の電極間に発光物質を含む層を有し、発光物質を含む層に、一般式(1)で表されるカルバゾール誘導体を含む発光素子を有することを特徴とする。なお、本明細書中における発光装置とは、画像表示デバイス、発光デバイス、もしくは光源(照明装置含む)を指す。また、発光装置にコネクタ、例えばFPC(Flexible printed circuit)もしくはTAB(Tape Automated Bonding)テープもしくはTCP(Tape Carrier Package)が取り付けられたモジュール、TABテープやTCPの先にプリント配線板が設けられたモジュール、または発光素子にCOG(Chip On Glass)方式によりIC(集積回路)が直接実装されたモジュールも全て発光装置に含むものとする。

## 【発明の効果】

## 【0040】

本発明のカルバゾール誘導体は、正孔注入性に優れており、正孔注入性材料として発光素子の正孔注入層に用いることにより、駆動電圧を低減することができる。

## 【0041】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔輸送性に優れているため、正孔輸送性材料として発光素子に用いることもできる。

## 【0042】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、発光性を示すため、発光層のホスト材料、発光層のゲスト材料として用いることができる。

## 【0043】

また、本発明の発光素子は、本発明のカルバゾール誘導体を用いていることにより、駆動電圧の低減、発光効率の向上、長寿命化、信頼性の向上を実現することができる。

## 【0044】

また、本発明の発光装置は、本発明のカルバゾール誘導体を用いた発光素子を有しているため、信頼性の高い発光装置を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0045】

以下、本発明の実施の態様について図面を用いて詳細に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は以下に示

す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

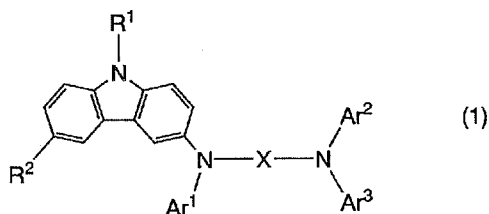
【0046】

(実施の形態1)

本発明のカルバゾール誘導体は、一般式(1)で示される構造を有するものである。

【0047】

【化12】



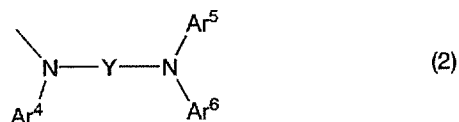
10

(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、一般式(2)で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^6$ はそれぞれ同一でも異なっても良く、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、XおよびYはそれぞれ同一でも異なっても良く、炭素数6～25の2価の芳香族炭化水素基、炭素数5～10の2価の複素環基のいずれかを表す。)

20

【0048】

【化13】



【0049】

炭素数1～6のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。また、iso-プロピル基、tert-ブチル基等の分岐を有するアルキル基でもよい。

30

【0050】

炭素数6～25のアリール基としては、具体的には、フェニル基、4-ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントリル基、9-フェンナントリル基、1-ピレニル基、9,9'-ジメチル-2-フルオレニル基、スピロ-9,9'-ビフルオレン-2-イル基等が挙げられる。また、m-トリル基、p-トリル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基等の置換基を有するアリール基でもよい。

【0051】

炭素数5～9のヘテロアリール基としては、具体的には、2-ピリジル基、8-キノリル基、3-キノリル基等が挙げられる。

40

【0052】

アリールアルキル基としては、具体的には、ベンジル基等が挙げられる。

【0053】

炭素数1～7のアシル基としては、具体的には、アセチル基、ベンゾイル基、プロピオニル基等が挙げられる。

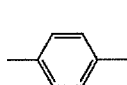
【0054】

また、炭素数6～25の2価の芳香族炭化水素基としては、具体的には、下記構造式(7)～(18)で表される2価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

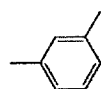
【0055】

50

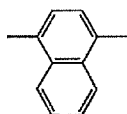
## 【化 1 4】



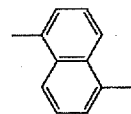
(7)



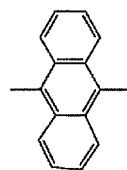
(13)



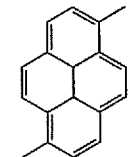
(8)



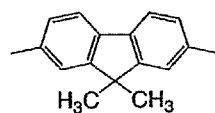
(14)



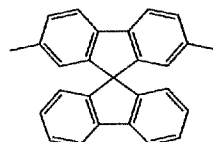
(9)



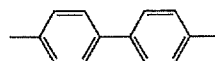
(15)



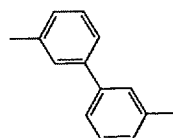
(10)



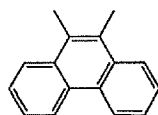
(16)



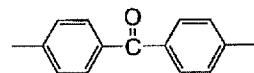
(11)



(17)



(12)



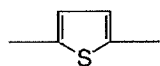
(18)

## 【 0 0 5 6 】

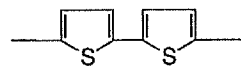
また、炭素数 5 ～ 10 の 2 価の複素環基としては、具体的には、下記構造式 (19) ～ (24) で表される 2 価の複素環基が挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

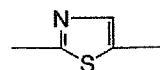
## 【化 1 5】



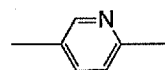
(19)



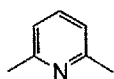
(22)



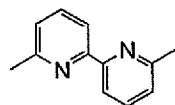
(20)



(23)



(21)



(24)

10

20

30

40

50

## 【0058】

上記一般式(1)において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

## 【0059】

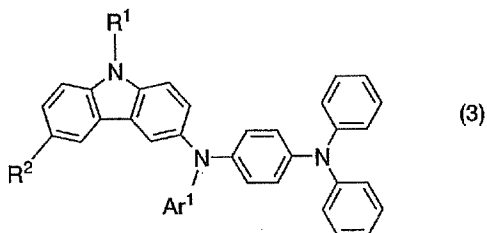
また、上記一般式(1)において、 $R^2$ は水素、またはtert-ブチル基であることが好ましい。または、 $R^2$ は一般式(2)の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$ と $Ar^4$ 、 $Ar^2$ と $Ar^5$ 、 $Ar^3$ と $Ar^6$ 、XとY、がそれぞれ同一である構造を有していることが好ましい。

## 【0060】

また、上記一般式(1)に示される構造を有するカルバゾール誘導体のうち、下記一般式(3)に示される構造を有するカルバゾール誘導体は合成が容易であり、好ましい。

10

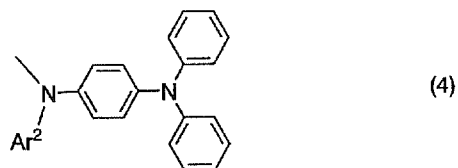
## 【化16】



20

(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、一般式(4)で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^2$ は同一でも異なっていても良く、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表す。)

## 【化17】



30

## 【0061】

上記一般式(3)において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

## 【0062】

また、上記一般式(3)において、 $R^2$ は、水素、またはtert-ブチル基であることが好ましい。または、 $R^2$ が一般式(4)の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$ と $Ar^2$ は同一の構造を有していることが好ましい。

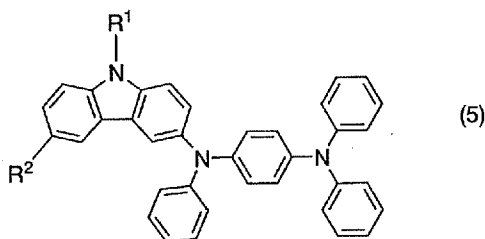
## 【0063】

特に、下記一般式(5)に示される構造を有するカルバゾール誘導体であることがさらに好ましい。

40

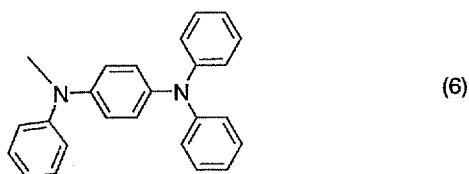


## 【化 1 8】



(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、構造式(6)で示される置換基のいずれかを表す。)

## 【化 1 9】



## 【0064】

上記一般式(5)において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

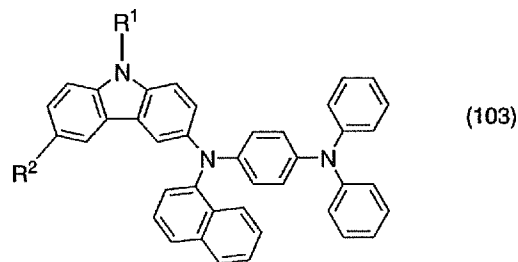
## 【0065】

また、上記一般式(5)において、 $R^2$ は、水素、またはtert-ブチル基であることが好ましい、または、 $R^2$ が構造式(6)の構造を有していることが好ましい。

## 【0066】

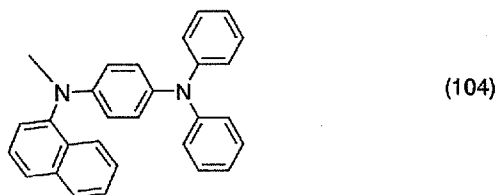
また、下記一般式(103)に示される構造を有するカルバゾール誘導体であることがさらに好ましい。

## 【化 2 0】



(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、構造式(104)で示される置換基のいずれかを表す。)

## 【化 2 1】



10

20

30

40

50

## 【0067】

上記一般式(103)において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

## 【0068】

また、上記一般式(103)において、 $R^2$ は、水素、またはtert-ブチル基であることが好ましい、または、 $R^2$ が構造式(104)の構造を有していることが好ましい。

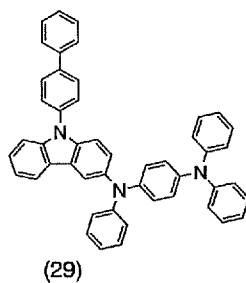
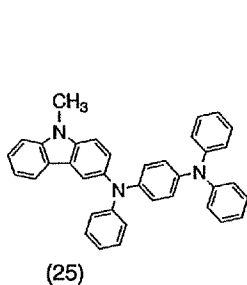
## 【0069】

また、本発明のカルバゾール誘導体の具体例としては、下記の構造式(25)～(102)に示されるカルバゾール誘導体を挙げることができる。ただし、本発明はこれらに限

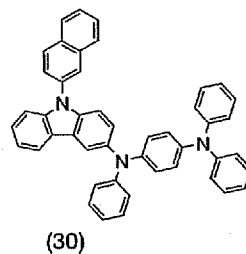
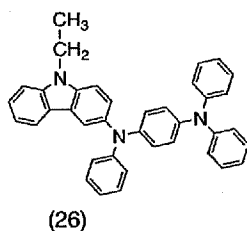
10

## 【0070】

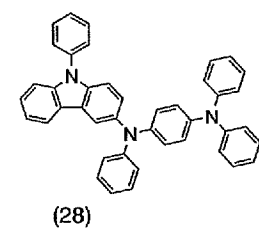
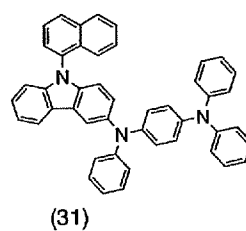
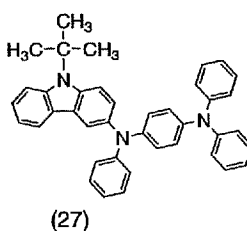
## 【化22】



20



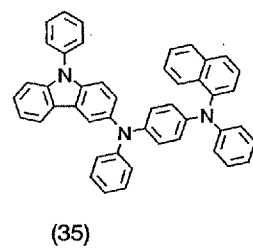
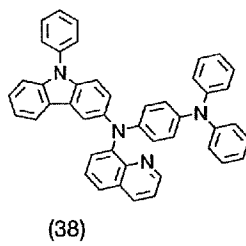
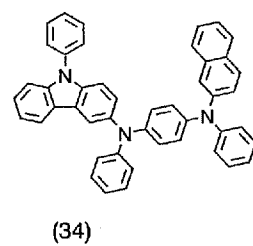
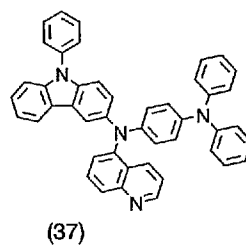
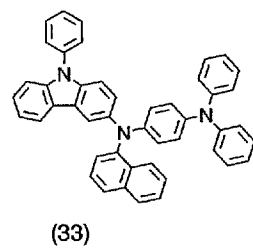
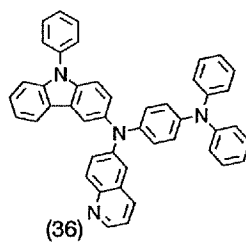
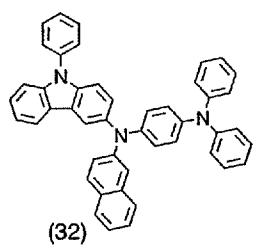
30



40

## 【0071】

【化 2 3】



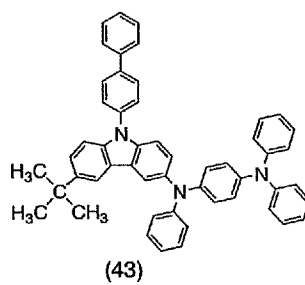
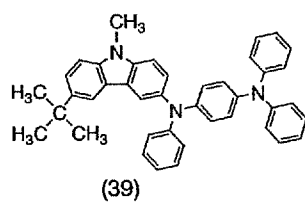
【 0 0 7 2 】

10

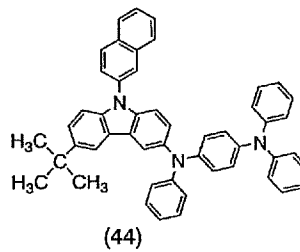
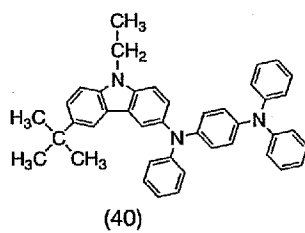
20

30

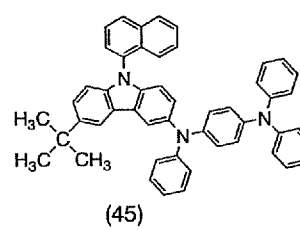
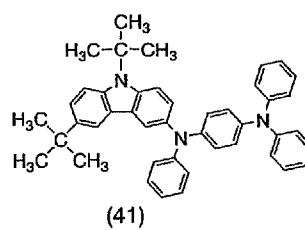
【化 2 4】



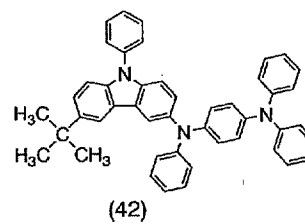
10



20

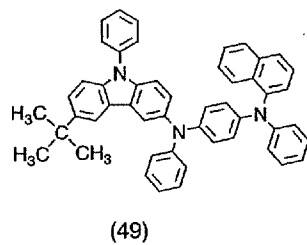
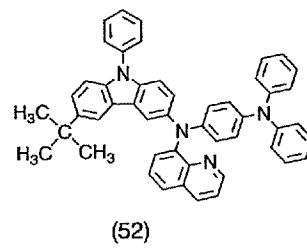
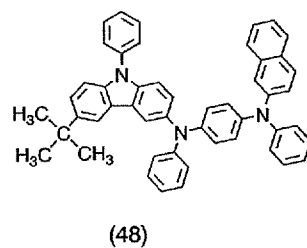
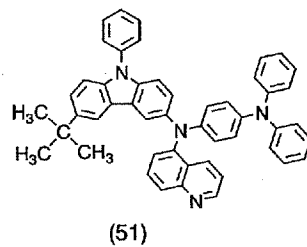
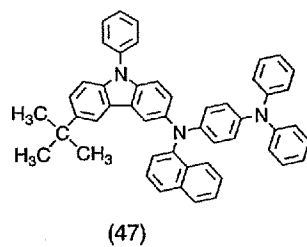
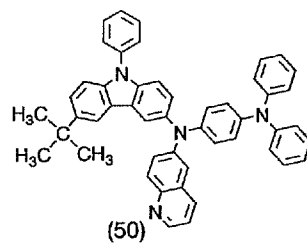
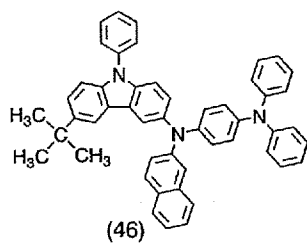


30



【 0 0 7 3 】

【化 2 5】



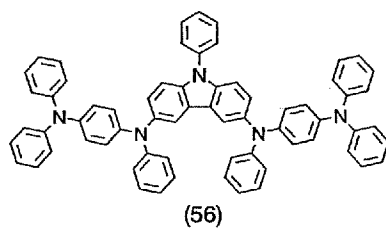
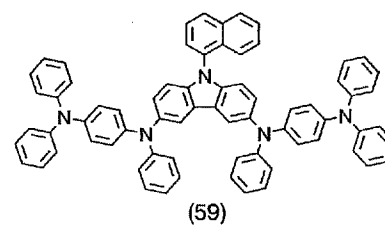
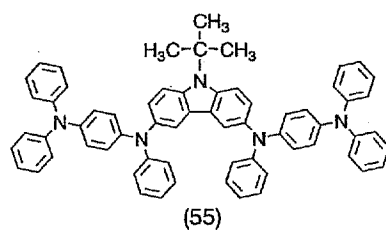
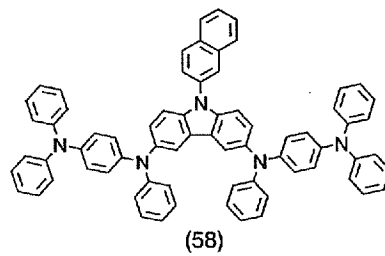
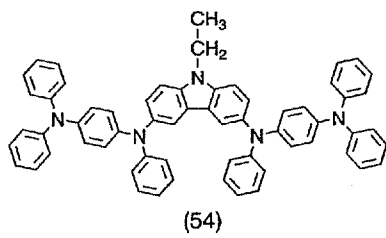
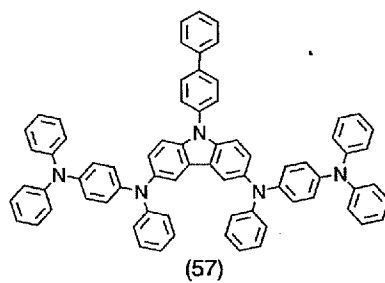
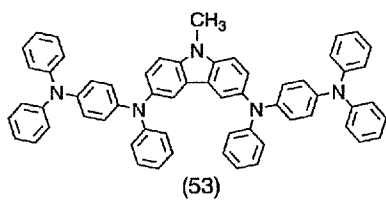
【 0 0 7 4 】

10

20

30

【化 2 6】



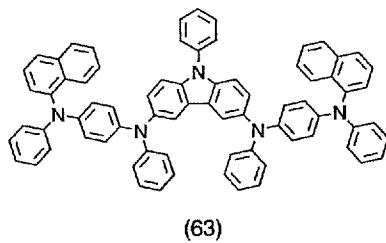
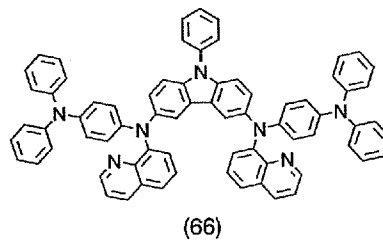
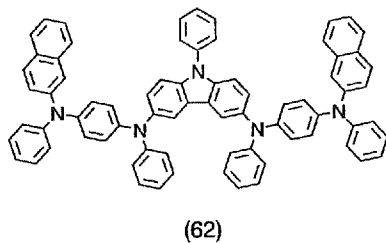
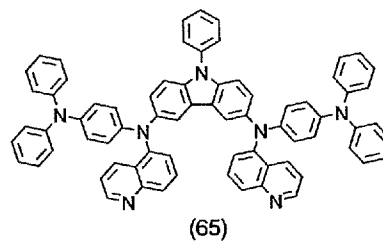
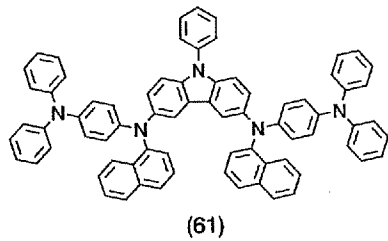
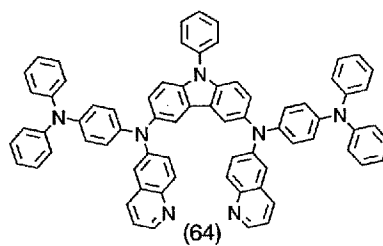
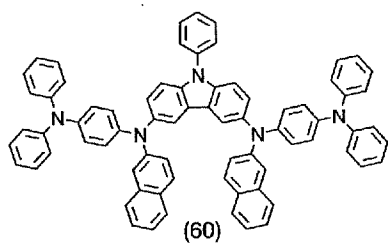
【0075】

10

20

30

【化 27】



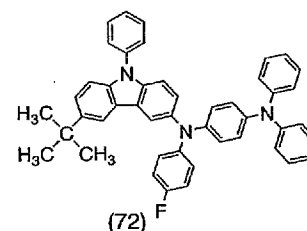
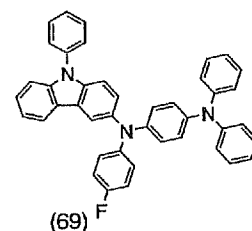
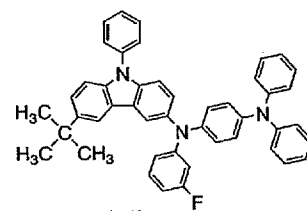
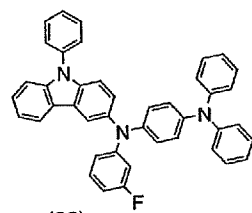
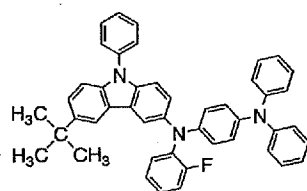
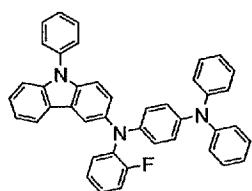
【0076】

10

20

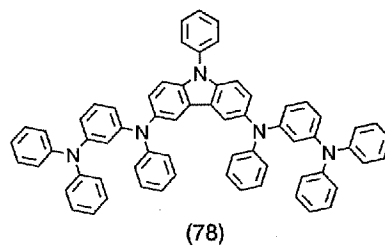
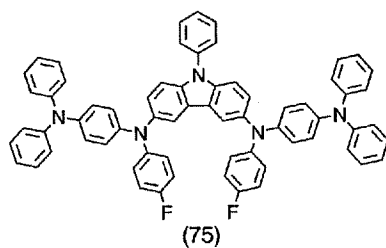
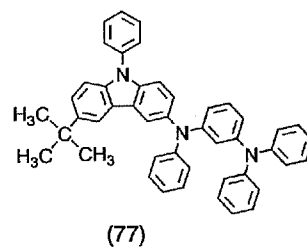
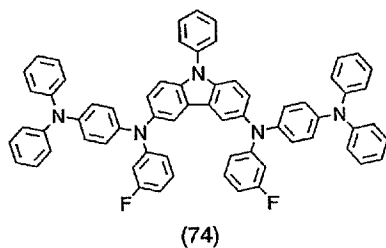
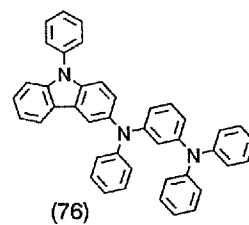
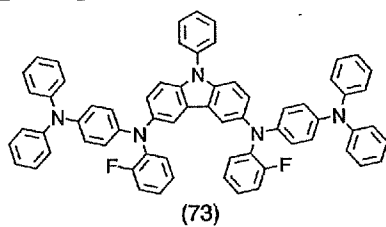
30

## 【化 28】



## 【0077】

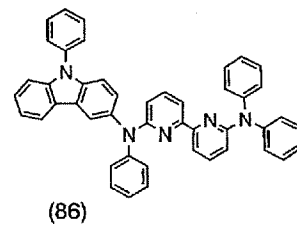
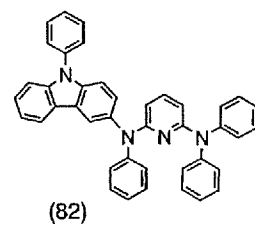
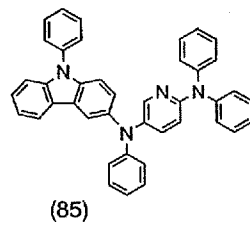
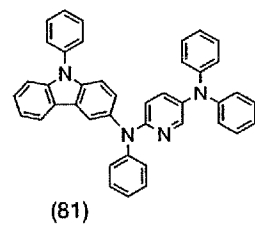
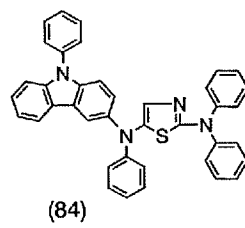
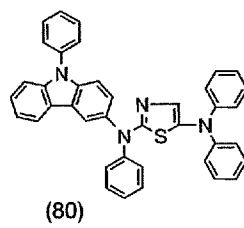
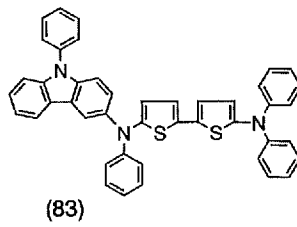
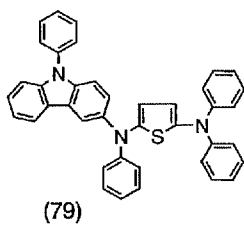
## 【化 29】



## 【0078】



【化 3 0】



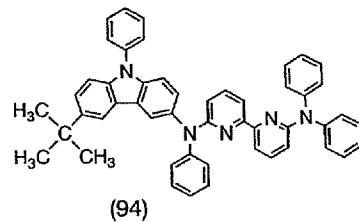
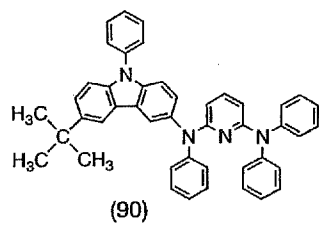
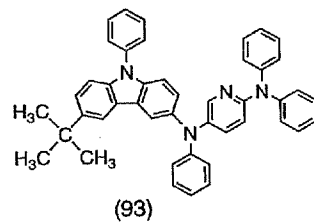
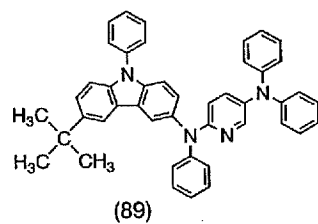
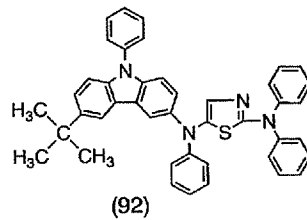
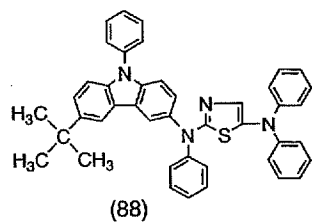
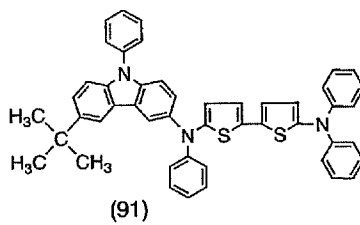
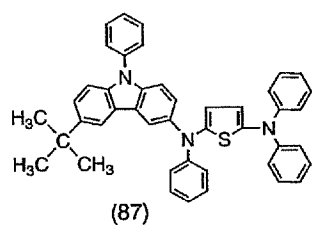
10

20

30

【 0 0 7 9 】

【化 3 1】



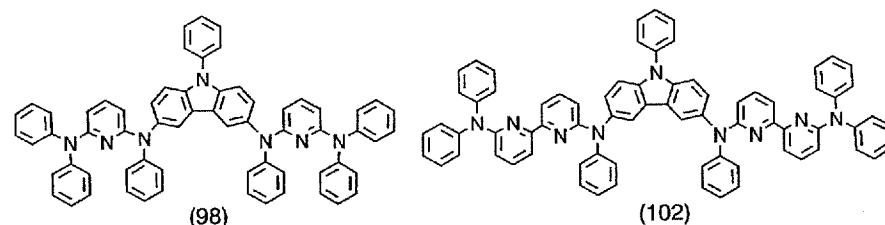
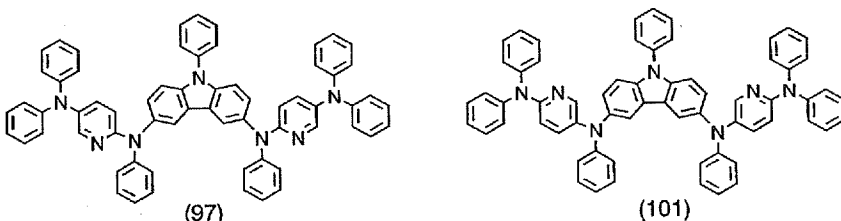
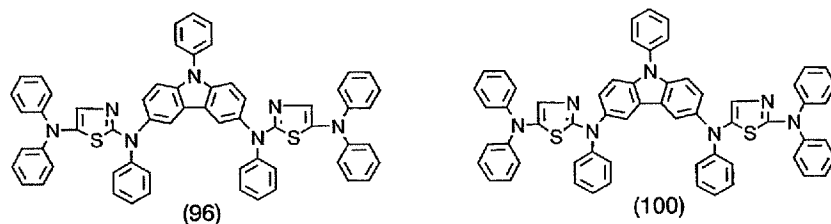
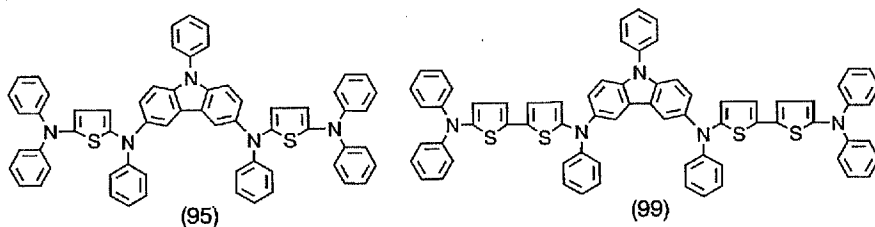
【 0 0 8 0 】

10

20

30

## 【化 3 2】



## 【0081】

構造式(25)～(38)に示すカルバゾール誘導体は一般式(1)における $R^2$ が水素の場合のものであり、構造式(39)～(52)に示すカルバゾール誘導体は一般式(1)における $R^2$ がアルキル基の場合のものである。

## 【0082】

構造式(53)～(66)に示すカルバゾール誘導体は、カルバゾール骨格に同じ置換基が結合した構造をしており、異なる置換基が結合した構造のカルバゾール誘導体よりも合成が容易である。つまり、一般式(1)において、 $R^2$ は一般式(2)の構造を有しており、 $Ar^1$ と $Ar^4$ が同一、 $Ar^2$ と $Ar^5$ が同一、 $Ar^3$ と $Ar^6$ が同一、 $X$ と $Y$ が同一である構造を有している場合、カルバゾール骨格に同じ置換基を結合させればよいため、合成が容易となる。

## 【0083】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、構造式(67)～(75)に示すように、ハロゲン元素を有していてもよい。

## 【0084】

また、一般式(1)および一般式(2)における $X$ および $Y$ の置換の位置は、構造式(28)、構造式(42)、構造式(56)に示したようなオルト位だけでなく、構造式(76)～(78)に示すようにメタ位であってもよい。また、パラ位であってもよい。

10

20

30

40

50

【0085】

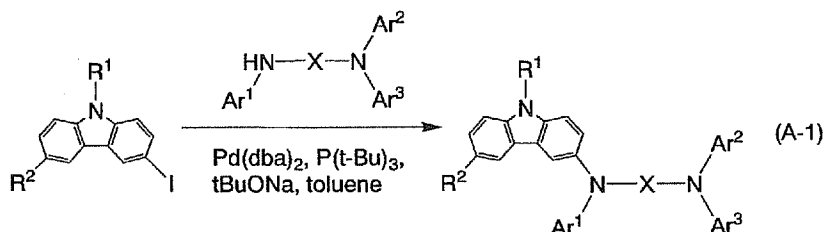
また、構造式(79)～(102)に示すように、一般式(1)および一般式(2)におけるXおよびYの置換基は、複素環であってもよい。

【0086】

本発明のカルバゾール誘導体の合成方法としては、種々の反応の適用が可能である。例えば、下記の反応スキーム(A-1)に示す方法が挙げられる。ただし、本発明のカルバゾール誘導体の合成方法は、これに限定されることはない。

【0087】

【化33】



10

【0088】

(実施の形態2)

本実施の形態では、実施の形態1に示すカルバゾール誘導体を用いた発光素子について説明する。

20

【0089】

本発明における発光素子の構造は、一对の電極間に、発光物質を含む層を有するものである。なお、素子構造については、特に制限はなく、目的に応じて、公知の構造を適宜選択することができる。

【0090】

図1に、本発明における発光素子の素子構成の一例を模式的に示す。図1に示す発光素子は、第1の電極101と第2の電極103との間に発光物質を含む層102を有する構成となっている。本実施の形態では、第1の電極101は陽極として機能し、第2の電極103は陰極として機能する。そして、発光物質を含む層102のうち、陽極と接する層104は、本発明のカルバゾール誘導体を含んでいる。なお、本発明における陽極とは、発光物質を含む層に正孔を注入する電極のことを示す。また、本発明における陰極とは、発光物質を含む層に電子を注入する電極のことを示す。

30

【0091】

陽極としては、公知の材料を用いることができ、仕事関数の大きい(具体的には4.0 eV以上)金属、合金、導電性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。具体的には、インジウム錫酸化物(以下、ITOと示す)、または珪素を含有したインジウム錫酸化物、2～20%の酸化亜鉛(ZnO)を含む酸化インジウム等の他、金(Au)、白金(Pt)、ニッケル(Ni)、タングステン(W)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、または金属材料の窒化物(例えば、窒化チタン: TiN)等が挙げられる。

40

【0092】

一方、陰極としては、公知の材料を用いることができ、仕事関数の小さい(具体的には3.8 eV以下)金属、合金、導電性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。具体的には、元素周期律の1族または2族に属する金属、すなわちリチウム(Li)やセシウム(Cs)等のアルカリ金属、およびマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金(MgAg、AlLi)、ユウロピウム(Eu)、イッテルビウム(Yb)等の希土類金属およびこれらを含む合金等が挙げられる。ただし、高い電子注入性を有する電子注入層を用いることにより、仕事関数の高い材料、すなわち、通常は陽極に用いられている材料で陰

50

極を形成することもできる。例えば、Al、Ag、ITO等の金属・導電性無機化合物により陰極を形成することもできる。

#### 【0093】

発光物質を含む層102には、公知の材料を用いることができ、低分子系材料および高分子系材料のいずれを用いることもできる。なお、発光物質を含む層102を形成する材料には、有機化合物材料のみから成るものだけでなく、無機化合物を一部に含む構成も含めるものとする。また、発光物質を含む層は、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層（ホールブロッキング層）、発光層、電子輸送層、電子注入層等を適宜組み合わせで構成されるが、単層で構成してもよいし、複数の層を積層させた構成としてもよい。

#### 【0094】

なお、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔注入性に優れているため、正孔注入性材料として正孔注入層に用いることが好ましい。また、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔輸送性にも優れているため、正孔輸送性材料として用いることもできる。具体的には、発光物質を含む層のうち、正孔輸送層、発光層のホスト材料として用いることができる。また、本発明のカルバゾール誘導体は青色などの発光を示すことができるため、発光材料として用いてもよい。具体的には、発光層のゲスト材料として用いることができる。

#### 【0095】

以下に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層に用いる具体的な材料を示す。

#### 【0096】

正孔注入層を形成する正孔注入性材料としては、本発明のカルバゾール誘導体を用いることができる。本発明のカルバゾール誘導体は優れた正孔注入性を有しており、本発明のカルバゾール誘導体を正孔注入性材料として用いることにより、発光素子の駆動電圧を低減することが可能である。

#### 【0097】

また、本発明のカルバゾール誘導体を正孔輸送層や発光層に用いる場合、正孔注入層を形成する正孔注入性材料としては公知の材料を用いることができる。具体的には、有機化合物であればポルフィリン系の化合物が有効であり、フタロシアニン（略称：H<sub>2</sub>-Pc）、銅フタロシアニン（略称：Cu-Pc）等を用いることができる。また、導電性高分子化合物に化学ドーピングを施した材料もあり、ポリスチレンスルホン酸（略称：PSS）をドーピングしたポリエチレンジオキシチオフェン（略称：PEDOT）や、ポリアニリン（略称：PAni）などを用いることもできる。また、正孔注入層として、VO<sub>x</sub>、MoO<sub>x</sub>のような無機半導体膜や、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの無機絶縁体の超薄膜も有効である。

#### 【0098】

また、正孔輸送層を形成する正孔輸送性材料としては、芳香族アミン系（すなわち、ベンゼン環-窒素の結合を有するもの）の化合物が好適である。広く用いられている材料として、例えば、N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン（以下、TPDと示す）の他、その誘導体である4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル（以下、α-NPDと示す）や、4, 4', 4''-トリス（N-カルバズリル）-トリフェニルアミン（以下、TCTAと示す）、4, 4', 4''-トリス（N, N-ジフェニル-アミノ）-トリフェニルアミン（以下、TDATAと示す）、4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-トリフェニルアミン（以下、MTDATAと示す）などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。

#### 【0099】

また、本発明のカルバゾール誘導体は正孔輸送性に優れているため、正孔輸送材料として用いることができる。

#### 【0100】

また、発光層を形成する発光性材料としては、具体的には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下、Alq<sub>3</sub>と示す）、トリス（4-メチル-8-キノリノラト）ア

10

20

30

40

50

ルミニウム（以下、 $Almq_3$ と示す）、ビス（10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリナト）ベリリウム（以下、 $BeBq_2$ と示す）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）-（4-ヒドロキシ-ビフェニル）-アルミニウム（以下、 $BAlq$ と示す）、ビス[2-（2-ヒドロキシフェニル）-ベンゾオキサゾラト]亜鉛（以下、 $Zn(BOX)_2$ と示す）、ビス[2-（2-ヒドロキシフェニル）-ベンゾチアゾラト]亜鉛（以下、 $Zn(BTZ)_2$ と示す）などの金属錯体の他、各種蛍光色素が有効である。

#### 【0101】

なお、ゲスト材料と組み合わせて発光層を形成する場合には、ゲスト材料としては、具体的には、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（略称： $DCM1$ ）、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（ジュロリジン-4-イル-ビニル）-4H-ピラン（略称： $DCM2$ ）、N,N-ジメチルキナクリドン（略称： $DMQd$ ）、9,10-ジフェニルアントラセン、5,12-ジフェニルテトラセン（略称： $DPT$ ）、クマリン6、ペリレン、ルブレンなどの一重項発光材料（蛍光材料）の他、ビス（2-（2'-ベンゾチエニル）ピリジナト-N,  $C^{3'}$ ）（アセチルアセトナト）イリジウム（略称： $Ir(btp)_2(acac)$ ）などの三重項発光材料（燐光材料）も用いることができる。

#### 【0102】

なお、本発明のカルバゾール誘導体は、青色などの発光を示すことができる発光性材料であるので、発光層のゲスト材料としても用いることも可能である。なお、本実施の形態では、主に青色発光する場合について説明したが、本発明のカルバゾール誘導体は、青色以外の発光色を示すこともできるため、青色に発光する発光素子に限定されることはない。

#### 【0103】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔輸送性に優れているため、発光層のホスト材料として用いることもできる。

#### 【0104】

電子輸送層を形成する電子輸送性材料としては、先に述べた $Alq_3$ 、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム（略称： $Almq_3$ ）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）-4-フェニルフェノラト-アルミニウム（略称： $BAlq$ ）、トリス（8-キノリノラト）ガリウム（略称： $Gaq_3$ ）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）-4-フェニルフェノラト-ガリウム（略称： $BGaq$ ）、ビス（10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリナト）ベリリウム略称： $BeBq_2$ ）、ビス[2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾオキサゾラト]亜鉛（略称： $Zn(BOX)_2$ ）、ビス[2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾチアゾラト]亜鉛（略称： $Zn(BTZ)_2$ ）などの金属錯体が挙げられる。さらに、金属錯体以外にも、2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール（略称： $PBD$ ）や、1,3-ビス[5-（p-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン（略称： $OXD-7$ ）、3-（4-tert-ブチルフェニル）-4-フェニル-5-（4-ビフェニル）-1,2,4-トリアゾール（略称： $TAZ$ ）、3-（4-tert-ブチルフェニル）-4-（4-エチルフェニル）-5-（4-ビフェニル）-1,2,4-トリアゾール（略称： $p-EtTAZ$ ）、バソフェナントロリン（略称： $BPhen$ ）、バソキュプロイン（略称： $BCP$ ）等を用いることができる。

#### 【0105】

電子注入層に用いることができる電子注入性材料としては、上述した電子輸送性材料を用いることができる。その他に、 $LiF$ 、 $CsF$ などのアルカリ金属ハロゲン化物や、 $CaF_2$ のようなアルカリ土類ハロゲン化物、 $Li_2O$ などのアルカリ金属酸化物のような絶縁体の超薄膜がよく用いられる。また、リチウムアセチルアセトネート（略称： $Li(acac)$ ）や8-キノリノラト-リチウム（略称： $Liq$ ）などのアルカリ金属錯体も有効である。さらに、上述した電子輸送性材料と、 $Mg$ 、 $Li$ 、 $Cs$ 等の仕事関数の小さい金属とを混合した層を電子注入層として使用することもできる。また、モリブデン酸化物

( $\text{MoO}_x$ ) やバナジウム酸化物 ( $\text{VO}_x$ )、ルテニウム酸化物 ( $\text{RuO}_x$ )、タングステン酸化物 ( $\text{WO}_x$ ) 等の金属酸化物、またはベンゾオキサゾール誘導体とアルカリ金属、アルカリ土類金属、または遷移金属のいずれか一または複数の材料とを含むようにしても良い。また酸化チタンを用いても良い。

#### 【0106】

本発明のカルバゾール誘導体は、HOMO準位が高い。よって、仕事関数の大きい材料により形成されている陽極からの正孔注入障壁が小さく、正孔が注入されやすい。従って、陽極と接する層に本発明のカルバゾール誘導体を含ませることにより駆動電圧を低減することができる。

#### 【0107】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、LUMO準位も高い。そのため電子注入障壁が高く、陽極側へ電子が突き抜けることを抑制することができる。よって、キャリアの再結合の確率が高くなり、発光効率が向上する。つまり、キャリアの再結合の確率が高くなることにより、同じ輝度を達成するために必要な電流が少なくて済む。

#### 【0108】

さらに、低電圧駆動および低電流駆動が可能となることにより、発光素子の長寿命化、信頼性向上という効果も得られる。

#### 【0109】

(実施の形態3)

本実施の形態では、本発明のカルバゾール誘導体を用いた発光素子を有する発光装置について説明する。

#### 【0110】

本実施の形態では、画素部に本発明の発光素子を有する発光装置について図11を用いて説明する。なお、図11(A)は、発光装置を示す上面図、図11(B)は図11(A)をA-A'およびB-B'で切断した断面図である。点線で示された601は駆動回路部(ソース側駆動回路)、602は画素部、603は駆動回路部(ゲート側駆動回路)である。また、604は封止基板、605はシール材であり、シール材605で囲まれた内側は、空間607になっている。

#### 【0111】

なお、引き回し配線608はソース側駆動回路601及びゲート側駆動回路603に入力される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となるFPC(フレキシブルプリントサーキット)609からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここではFPCしか図示されていないが、このFPCにはプリント配線基盤(PWB)が取り付けられていても良い。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それにFPCもしくはPWBが取り付けられた状態をも含むものとする。

#### 【0112】

次に、断面構造について図11(B)を用いて説明する。素子基板610上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路601と、画素部602中の一つの画素が示されている。

#### 【0113】

なお、ソース側駆動回路601はnチャネル型TFT623とpチャネル型TFT624とを組み合わせたCMOS回路が形成される。また、駆動回路を形成するTFTは、公知のCMOS回路、PMOS回路もしくはNMOS回路で形成しても良い。また、本実施の形態では、基板上に駆動回路を形成したドライバー一体型を示すが、必ずしもその必要はなく、駆動回路を基板上ではなく外部に形成することもできる。

#### 【0114】

また、画素部602はスイッチング用TFT611と、電流制御用TFT612とそのドレインに電気的に接続された第1の電極613とを含む複数の画素により形成される。なお、第1の電極613の端部を覆って絶縁物614が形成されている。ここでは、ポジ

10

20

30

40

50

型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成する。

【0115】

また、被覆性を良好なものとするため、絶縁物614の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにする。例えば、絶縁物614の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物614の上端部のみに曲率半径(0.2 $\mu$ m~3 $\mu$ m)を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物614として、光の照射によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光の照射によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。

【0116】

第1の電極613上には、発光物質を含む層616、および第2の電極617がそれぞれ形成されている。ここで、陽極として機能する第1の電極613に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。例えば、ITO膜、または珪素を含有したインジウム錫酸化物膜、2~20%の酸化亜鉛を含む酸化インジウム膜、窒化チタン膜、クロム膜、タンゲステン膜、Zn膜、Pt膜などの単層膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との3層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれ、さらに陽極として機能させることができる。

10

【0117】

また、発光物質を含む層616は、蒸着マスクを用いた蒸着法、インクジェット法、スピコート法等の公知の方法によって形成される。発光物質を含む層616には、本発明のカルバゾール誘導体が含まれている。また、本発明のカルバゾール誘導体と組み合わせる材料としては、低分子系材料、中分子材料(オリゴマー、 dendromerを含む)、または高分子系材料であっても良い。また、発光物質を含む層に用いる材料としては、通常、有機化合物を単層もしくは積層で用いる場合が多いが、本発明においては、有機化合物からなる膜の一部に無機化合物を用いる構成も含めることとする。

20

【0118】

なお、本発明のカルバゾール誘導体は優れた正孔注入性を有しているため、正孔注入性材料として用いることが好ましい。また、本発明のカルバゾール誘導体は正孔輸送性にも優れているため、正孔輸送性材料として用いることもできる。

30

【0119】

さらに、発光物質を含む層616上に形成される第2の電極(陰極)617に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料(Al、Mg、Li、Ca、またはこれらの合金や化合物MgAg、MgIn、AlLi、CaF<sub>2</sub>、LiF、窒化カルシウム)を用いることが好ましい。なお、発光物質を含む層616で生じた光が第2の電極617を透過する場合には、第2の電極(陰極)617として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜(ITO、2~20%の酸化亜鉛を含む酸化インジウム、珪素を含有したインジウム錫酸化物、酸化亜鉛(ZnO)等)との積層を用いるのが良い。

【0120】

さらにシール材605で封止基板604を素子基板610と貼り合わせることにより、素子基板610、封止基板604、およびシール材605で囲まれた空間607に発光素子618が備えられた構造になっている。なお、空間607には、充填材が充填されており、不活性気体(窒素やアルゴン等)が充填される場合の他、シール材605で充填される場合もある。

40

【0121】

なお、シール材605にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板604に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP(Fiber glass-Reinforced Plastics)、PVF(ポリビニルフロライド)、マイラー、ポリエステルまたはアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

50



## 【0122】

以上のようにして、本発明の発光素子を有する発光装置を得ることができる。

## 【0123】

本発明の発光装置は、正孔注入性および正孔輸送性に優れたカルバゾール誘導体を有しているため、駆動電圧を低減することができる。

## 【0124】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、電子注入障壁が高く、陽極側へ電子が突き抜けることを抑制することができるので、キャリアの再結合の確率が向上し、発光効率が向上する。つまり、キャリアの再結合の確率が向上することにより、同じ輝度を達成するために必要な電流が少なくて済む。

10

## 【0125】

また、低電圧駆動および低電流駆動が可能となることにより、発光装置の長寿命化、信頼性向上が可能となる。

## 【0126】

また、低電圧駆動および低電流駆動が可能であるため、消費電力の低減も実現できる。

## 【実施例1】

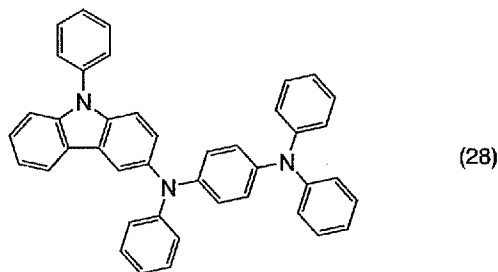
## 【0127】

本発明のカルバゾール誘導体の一例として、構造式(28)で示される3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称:PCzDPA1)の合成方法について説明する。

20

## 【0128】

## 【化34】



(28)

30

3-[N-(4-Diphenylaminophenyl)-N-phenylamino]-9-phenylcarbazole

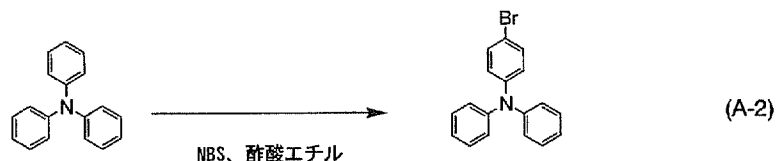
## 【0129】

## [ステップ1]

まず、4-ブロモトリフェニルアミンの合成方法について説明する。4-ブロモトリフェニルアミンの合成スキームを(A-2)に示す。

## 【0130】

## 【化35】



(A-2)

40

## 【0131】

トリフェニルアミン54.0g(220mmol)の1.5L酢酸エチル溶液に、N-ブロモコハク酸イミド(NBS)35.6g(200mmol)を加えて一晩攪拌した。1Lまで濃縮した後、5%酢酸ナトリウム水溶液1Lで洗浄した。洗浄後の溶液をさらに50mL程度にまで濃縮し、メタノールを加えて析出させることにより、白色粉末を46.5g、収率73%で得た。

50

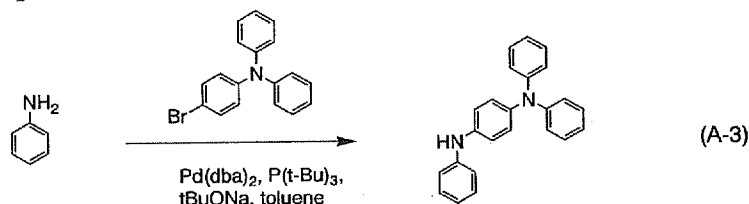
【0132】

[ステップ2]

次に、N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミンの合成方法について説明する。N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミンの合成スキームを(A-3)に示す。

【0133】

【化36】



10

【0134】

4-ブロモトリフェニルアミン 559 mg (6 mmol)、ジベンジリデンアセトンパラジウム(0) 345 mg (0.6 mmol)、ナトリウムターシャルブトキシド 577 mg (6 mmol) を三口フラスコに入れ、窒素置換した後、これらを含むフラスコに脱水トルエン 5 ml を加えた。これを約 3 分間気泡が出なくなるまで脱気した。ここに、アニリン 559 mg (6 mmol)、トリターシャルブチルホスフィン (10% ヘキサン溶液) 0.37 ml (1.8 mmol) を加え、窒素雰囲気下 80℃、5 時間加熱撹拌を行った。薄膜クロマトグラフィー (TLC) で原料の 4-ブロモトリフェニルアミンが殆ど無くなったことを確認した。飽和食塩水を加えて反応を終了させ、トルエン層と水層を得た。水層を酢酸エチル約 100 ml で抽出し、この酢酸エチル層とトルエン層とを混合した。この混合溶液に硫酸マグネシウムを加えて水分を除去し、濾過することにより硫酸マグネシウムを取り除いた。このろ液を濃縮した後、酢酸エチル：ヘキサン = 1：20 の溶媒を用いたシリカゲルカラムにて目的物を分取した。分取後さらに濃縮し、ヘキサンを加え、超音波洗浄機を用いることにより目的物を析出させた。析出物が出てから再び濃縮、回収し、クリーム色粉末を 700 mg、収率 42% で得た。

20

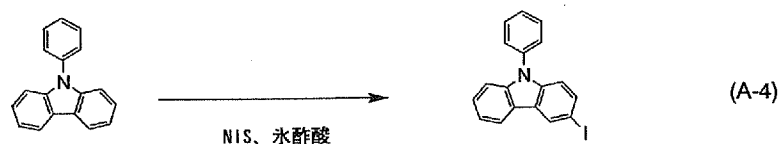
【0135】

[ステップ3]

3-ヨード-9-フェニルカルバゾールの合成方法について説明する。N-フェニル-3-ヨードカルバゾールの合成スキームを(A-4)に示す。

【0136】

【化37】



40

【0137】

N-フェニルカルバゾール 4.9 g (20 mmol) を氷酢酸 100 ml に溶かし、N-ヨードコハク酸イミド 4.48 g (20 mmol) をゆっくり加えた後、室温で一晩撹拌した。反応開始後から 2.5 時間後に白濁し始め、3.5 時間後に淡橙色の析出物により懸濁した。この懸濁液を飽和食塩水 300 ml に滴下することにより、淡サーモンピンク色の塊状物を得た。この塊状物を水で 3 回洗浄した後、200 ml の酢酸エチルを加えて溶解させ、炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで水で洗浄した。硫酸マグネシウムを加えて水分を除去した後、濾過することにより硫酸マグネシウムを取り除いた。この溶液にヘ

50

キサンを加えて過熱し、再結晶を行うことにより、白色粉末を5 g、収率68%で得た。

#### 【0138】

また、3-ヨード-9-フェニルカルバゾールの合成は、以下の方法で行うこともできる。N-フェニルカルバゾール24.3 g (100 mmol) を氷酢酸600 mlに溶かし、N-ヨードコハク酸イミド22.5 g (100 mmol) をゆっくり加えた後、室温で一晩攪拌した。反応開始後から2.5時間後に白濁し始め、3.5時間後に淡橙色の析出物により懸濁した。この懸濁液を濾過した。この濾物を炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで水で洗浄した。最後にメタノールで洗浄し、白色粉末を24.7 g、収率67%で得た。

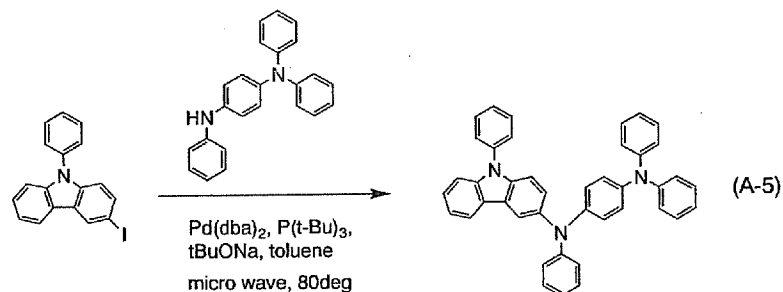
#### 【0139】

##### [ステップ4]

3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称: PCzDPA1)の合成方法について説明する。PCzDPA1の合成スキームを(A-5)に示す。

#### 【0140】

##### 【化38】



#### 【0141】

3-ヨード-9-フェニルカルバゾール627.64 mg (1.7 mmol)、N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミン672.86 mg (2.0 mmol) ジベンジリデンアセトンパラジウム57.5 mg (0.1 mmol) ナトリウムターシャールブトキシド335 mg (3.5 mmol) を三口フラスコに入れ、窒素置換した。脱水トルエンを3.5 ml 加え脱気を3分行った。トリターシャルブチルホスフィン(10 w% ヘキサン溶液) 0.4 ml を加えた後、容器を軽く上下に振り、内容物を攪拌した。マイクロウェーブを200 Wで照射しながら10分、80℃で加熱攪拌を行った。反応後、飽和食塩水を加え、酢酸エチル100 mlで抽出した。さらに硫酸マグネシウムを加えて水分を除去した後、濾過することにより硫酸マグネシウムを取り除いた。ろ液を濃縮し、酢酸エチル:ヘキサン=1:1の溶媒を用いたシリカゲルカラムで分取した。分取した溶液にヘキサンを加えて加熱し、再結晶を行うことによりクリーム色粉末を650 mg、収率65%で得た。NMRのデータを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz、DMSO-d<sub>6</sub>) ; δ = 6.89-7.05 (m、13H)、7.21-7.28 (m、9H)、7.32-7.43 (m、3H)、7.50-7.69 (m、5H)、8.02 (s、1H)、8.14 (d、j = 7.2、1H)。また、<sup>1</sup>H NMRのチャートを図13に、また図13における6.0~9.0 ppmの部分を拡大したものを図14に示す。

#### 【0142】

得られたPCzDPA1の熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA: Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis)を行った。なお、測定には示差熱熱重量同時測定装置(セイコー電子工業株式会社製、TG/DTA 320型)を用い、窒素雰囲気下、10℃/minの昇温速度で熱物性を評価した。その結果、重量と温度の関係(熱重量測定)から、常圧下で、測定開始時における重量に対し95%以下の重量になる温度は、375℃であった。

また、融点測定器（アズワン社製、ATM-01）によって測定したところ、融点は185～186℃であった。

#### 【0143】

また、PCzDPA1のトルエン溶液およびPCzDPA1の薄膜の吸収スペクトルを図3に示す。測定には、紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製、V550型）を用いた。溶液は石英セルに入れ、薄膜は石英基板に蒸着してサンプルを作製した。図3において横軸は波長（nm）、縦軸は吸光度を表す。最大吸収波長はトルエン溶液の場合では318nm、薄膜の場合で321nmであった。また、PCzDPA1のトルエン溶液（励起波長330nm）およびPCzDPA1の薄膜（励起波長321nm）の発光スペクトルを図4に示す。図4において横軸は波長（nm）、縦軸は発光強度（任意単位）を表す。最大発光波長はトルエン溶液の場合では445nm（励起波長330nm）、薄膜の場合で445nm（励起波長321nm）であった。

10

#### 【0144】

また、PCzDPA1の薄膜状態におけるHOMO準位とLUMO準位の測定を行った。HOMO準位の値は、光電子分光装置（理研計器（株）製、AC-2）を用いて測定したイオン化ポテンシャルの値を、負の値に換算することにより得た。また、LUMO準位の値は、図3における薄膜の吸収端をエネルギーギャップとし、HOMO準位の値に加算することにより得た。その結果、HOMO準位とLUMO準位はそれぞれ-5.16eVと-2.01eVであった。

20

#### 【0145】

なお、本実施例では、3-ヨード-9-フェニルカルバゾールを用いて、3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール（略称：PCzDPA1）を合成する方法について説明したが、3-ブロモ-9-フェニルカルバゾールを用いてもPCzDPA1を合成することができる。3-ブロモ-9-フェニルカルバゾールは、3-ヨード-9-フェニルカルバゾールに比べ、材料が安価である。一方、3-ヨード-9-フェニルカルバゾールは、3-ブロモ-9-フェニルカルバゾールに比べ、反応時間を短縮することができ、触媒の量を約1/10にしても反応が進行する。

#### 【実施例2】

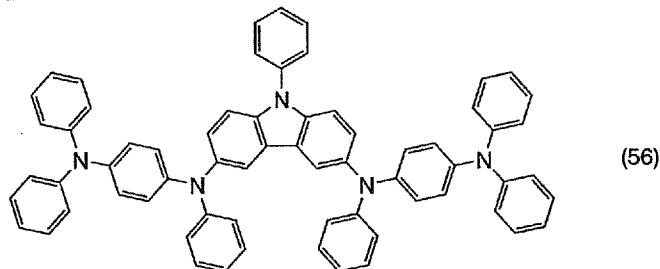
#### 【0146】

本発明のカルバゾール誘導体の一例として、構造式(56)で示される3,6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール（略称：PCzDPA2）の合成方法について説明する。

30

#### 【0147】

#### 【化39】



(56)

40

3,6-bis[N-(4-Diphenylaminophenyl)-N-phenylamino]-9-phenylcarbazole

#### 【0148】

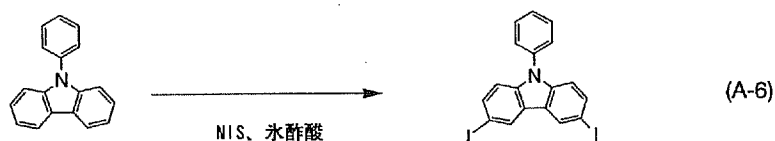
#### 【ステップ1】

3,6-ジヨード-9-フェニルカルバゾールの合成方法について説明する。3,6-ジヨード-9-フェニルカルバゾールの合成スキームを(A-6)に示す。

#### 【0149】

50

## 【化40】



## 【0150】

N-フェニルカルバゾール 2.4 g (10.0 mmol) を氷酢酸 700 ml に溶かし、N-ヨードコハク酸イミド 4.4 g (20.0 mmol) をゆっくり加えた後、室温で一晩攪拌した。反応開始後、2.5 時間後に白濁し始め、3.5 時間後に析出が始まった。得られた析出物をろ過し、このろ物を炭酸水素ナトリウム水溶液中に懸濁して中和させた。これをろ過し、水で洗浄してから乾燥させ、オフホワイトの粉末を 4.7 g、収率 95% で得た。

10

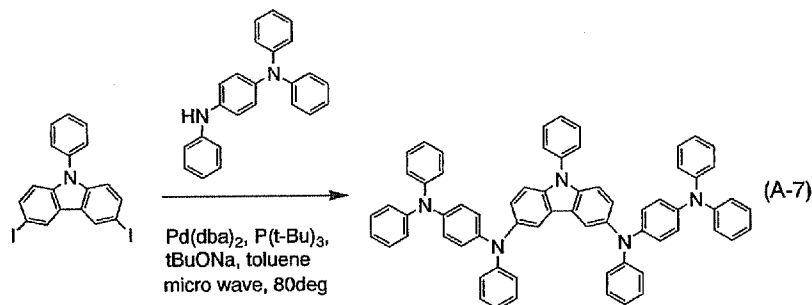
## 【0151】

## 【ステップ2】

3, 6-ビス [N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール (略称: PCzDPA2) の合成方法について説明する。PCzDPA2 の合成スキームを (A-7) に示す。

## 【0152】

## 【化41】



20

30

## 【0153】

3, 6-ジヨード-9-フェニルカルバゾール 5.44 g (11 mmol)、N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミン 9 g (27 mmol) ジベンジリデンアセトンパラジウム 500 mg (0.87 mmol) ナトリウムターシャールブトキシド 3.35 g (35 mmol) を三つ口フラスコに入れ、窒素置換した。脱水トルエンを 100 ml 加え脱気を 3 分行った。トリターシャールブチルホスフィン (10 w% ヘキサン溶液) 4 ml を加えた後、80 °C、窒素雰囲気下にて 16 時間加熱攪拌を行った。反応後、飽和食塩水を加え、酢酸エチル 200 ml で抽出した。硫酸マグネシウムを加えて水分を除去した後、濾過することにより硫酸マグネシウムを取り除いた。ろ液を濃縮し、酢酸エチル:ヘキサン=1:10 の溶液に滴下することで懸濁させた。その後、まず、この懸濁液の上清を採取し、酢酸エチル:ヘキサン=1:10 の溶媒を用いてシリカゲルカラムにより精製し、濃縮することでクリーム色粉末を得た。また、上記懸濁液の不溶成分を、トルエン:ヘキサン=5:1 の溶媒を用いてシリカゲルカラムにより精製し、濃縮することでクリーム色粉末を得た。以上により得られたクリーム色粉末が目的物であり、合計で 6.5 g、収率 75% であった。NMR のデータを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) ; δ = 6.86-6.97 (m, 2.6 H)、7.18-7.36 (m, 1.4 H)、7.35 (d, j = 9.0, 2 H)、7.52-7.66 (m, 5 H)、7.99 (s, 2 H)。また、<sup>1</sup>H NMR のチャートを図 15 に、また図 15 における 6.0~9.0 ppm の部分を拡大したものを図 16 に示す。

40

## 【0154】

50

得られたPCzDPA2の熱重量測定－示差熱分析（TG-DTA：Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis）を行った。なお、測定には示差熱熱重量同時測定装置（セイコー電子工業株式会社製、TG/DTA 320型）を用い、窒素雰囲気下、10℃/minの昇温速度で熱物性を評価した。その結果、重量と温度の関係（熱重量測定）から、常圧下で、測定開始時における重量に対し95%以下の重量になる温度は、460℃であった。

また、融点測定器（アズワン社製、ATM-01）によって測定したところ、融点は173～181℃であった。

#### 【0155】

また、PCzDPA2のトルエン溶液およびPCzDPA2の薄膜の吸収スペクトルを図5に示す。測定には、紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製、V550型）を用いた。溶液は石英セルに入れ、薄膜は石英基板に蒸着してサンプルを作製した。図5において横軸は波長（nm）、縦軸は吸光度を表す。最大吸収波長はトルエン溶液の場合では318nm、薄膜の場合では323nmであった。また、PCzDPA2のトルエン溶液（励起波長335nm）および薄膜（励起波長323nm）の発光スペクトルを図6に示す。図6において横軸は波長（nm）、縦軸は発光強度（任意単位）を表す。最大発光波長はトルエン溶液の場合では445nm（励起波長335nm）、薄膜の場合で452nm（励起波長323nm）であった。

#### 【0156】

また、PCzDPA2の薄膜状態におけるHOMO準位とLUMO準位の測定を行った。HOMO準位の値は、光電子分光装置（理研計器社製、AC-2）を用いて測定したイオン化ポテンシャルの値を、負の値に換算することにより得た。また、LUMO準位の値は、図5における薄膜の吸収端をエネルギーギャップとし、HOMO準位の値に加算することにより得た。その結果、HOMO準位とLUMO準位はそれぞれ-5.16eVと-2.16eVであった。

#### 【実施例3】

#### 【0157】

本実施例では、実施例1で合成した構造式（28）で示されるカルバゾール誘導体PCzDPA1を用いた発光素子について、図2を用いて説明する。

#### 【0158】

まず、基板200上に発光素子の第1の電極201を形成する。本実施例では、第1の電極は陽極として機能する。材料として透明導電膜の材料である酸化珪素を含有するインジウム錫酸化物を用い、スパッタリング法により110nmの膜厚で陽極を形成した。

#### 【0159】

次に、第1の電極201上に発光物質を含む層202が形成される。なお、本実施例における発光物質を含む層202は、正孔注入層204、正孔輸送層211、発光層212、電子輸送層213、電子注入層214からなる積層構造を有している。

#### 【0160】

第1の電極201が形成された基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに第1の電極201が形成された面を下方にして固定し、真空蒸着装置の内部に備えられた蒸発源に本発明のカルバゾール誘導体を入れ、抵抗加熱法を用いた蒸着法により50nmの膜厚で正孔注入層204を形成する。なお、正孔注入層204を形成する材料として、本実施例では、構造式（28）で示されるPCzDPA1を用いた。

#### 【0161】

次に正孔輸送性に優れた材料により正孔輸送層211を形成する。正孔輸送層211を形成する材料としては、公知の正孔輸送性材料を用いることができるが、本実施例では、 $\alpha$ -NPDを同様の方法により、10nmの膜厚で形成した。

#### 【0162】

次に発光層212を形成する。なお、発光層212において正孔と電子が再結合し、発光を生じる。本実施例では、発光層212を形成する材料のうちホスト材料となるAlq

10

20

30

40

50

と、ゲスト材料となるクマリン6とを用い、クマリン6が1質量%の割合でAlq<sub>3</sub>中に含まれるように、共蒸着法により40nmの膜厚で形成した。

#### 【0163】

次に、電子輸送層213を形成する。電子輸送層213を形成する材料としては、公知の電子輸送性材料を用いることができるが、本実施例では、Alq<sub>3</sub>を用い、30nmの膜厚で蒸着法により形成した。

#### 【0164】

次に、電子注入層214を形成する。電子注入層214には、公知の電子注入性材料を用いることができるが、本実施例では、フッ化カルシウムを1nmの膜厚で蒸着法により形成した。

10

#### 【0165】

このようにして、正孔注入層204、正孔輸送層211、発光層212、電子輸送層213、および電子注入層214を積層して形成される発光物質を含む層202を形成した後、第2の電極203をスパッタリング法または蒸着法により形成する。本実施例では、第2の電極は陰極として機能する。本実施例では、Alを蒸着法により200nmの膜厚で形成した。

#### 【0166】

以上により、本実施例の発光素子が形成される。

#### 【0167】

本発明の発光素子は、陽極と接する層に正孔注入性に優れたカルバゾール誘導体を含んでいることにより、陽極からの正孔注入障壁を小さくすることができる。それにより、駆動電圧が低減され、信頼性の高い発光素子を提供することが可能となる。

20

#### 【実施例4】

#### 【0168】

本実施例では、構造式(56)で示されるカルバゾール誘導体PCzDPA2を用いた発光素子について説明する。

#### 【0169】

実施例3と同様に、基板上に、陽極として酸化珪素を含有するインジウム錫酸化物を110nm、正孔注入層として、構造式(56)で示される本発明のカルバゾール誘導体PCzDPA2を50nm、正孔輸送層として $\alpha$ -NPDを10nm、発光層としてクマリン6とAlq<sub>3</sub>とをクマリン6が1質量%の割合でAlq<sub>3</sub>中に含まれるように、40nmの膜厚で形成した。次に電子輸送層としてAlq<sub>3</sub>を30nm、電子注入層としてフッ化カルシウムを1nm、陰極としてAlを200nmの膜厚で形成した。

30

#### 【0170】

以上により、本実施例の発光素子が形成される。

#### 【0171】

#### 〔比較例1〕

比較例として、正孔注入層として、4,4'-ビス(N-{4-[N,N-ビス(3-メチルフェニル)アミノ]フェニル}-N-フェニルアミノ)ビフェニル(略称:DNTPD)を用いた発光素子を作製した。

40

#### 【0172】

実施例3と同様に、基板上に、陽極として酸化珪素を含有するインジウム錫酸化物を110nm、正孔注入層として、DNTPDを50nm、正孔輸送層として $\alpha$ -NPDを10nm、発光層としてクマリン6とAlq<sub>3</sub>とをクマリン6が1質量%の割合でAlq<sub>3</sub>中に含まれるように、40nmの膜厚で形成した。次に電子輸送層としてAlq<sub>3</sub>を30nm、電子注入層としてフッ化カルシウムを1nm、陰極としてAlを200nmの膜厚で形成した。

#### 【0173】

実施例3、実施例4および比較例1で作製した発光素子の輝度-電圧特性を図7に、電流-電圧特性を図8に示す。

50

## 【0174】

図7および図8より、本発明のカルバゾール誘導体を用いた発光素子は、一定輝度の発光を得るための駆動電圧を低減できることがわかる。具体的には、 $1000\text{ cd/m}^2$ の輝度で発光させるために必要な電圧は、実施例3で作製した発光素子では $6.0\text{ V}$ であり、このときの電流密度は $8.5\text{ mA/cm}^2$ であった。同様に、 $1000\text{ cd/m}^2$ の輝度で発光させるために必要な電圧は、実施例4で作製した発光素子では $5.8\text{ V}$ 、そのときの電流密度は $8.2\text{ mA/cm}^2$ であり、比較例1で作製した発光素子では $6.6\text{ V}$ 、そのときの電流密度は $11.0\text{ mA/cm}^2$ であった。つまり、本発明のカルバゾール誘導体を発光素子に用いることにより、低電圧駆動、低電流駆動が可能となったことがわかる。

10

## 【0175】

また、実施例3および比較例1で作製した発光素子の規格化輝度時間変化を図9に、電圧時間変化を図10に示す。測定方法としては、初期輝度を $3000\text{ cd/m}^2$ に設定し、一定電流を流し続けることにより、輝度の時間変化および電圧の時間変化を測定した。

## 【0176】

図9より、実施例3で作製した発光素子は、比較例1で作製した発光素子に比べ、経時変化による輝度の低下が少ないことがわかる。また、図10より、実施例3で作製した発光素子は、経時的な電圧の上昇が小さい。よって、本発明のカルバゾール誘導体を用いた発光素子は長寿命で、信頼性が高いことがわかる。

20

## 【0177】

実施例1および実施例2で示したように、構造式(28)で示されるPCzDPA1のHOMO準位は $-5.16\text{ eV}$ であり、構造式(56)で示されるPCzDPA2のHOMO準位は $-5.16\text{ eV}$ である。一方、比較例で示したDNTPDのHOMO準位は同様の測定をした結果、 $-5.15\text{ eV}$ であり、ほぼ同じ値を示した。よって、本発明のカルバゾール誘導体は、DNTPDとほぼ同様な正孔注入性を有すると考えられる。つまり、陽極からの正孔注入障壁を低減することができ、その結果、駆動電圧を低減することができる。

## 【0178】

さらに、本発明のカルバゾール誘導体を用いた発光素子は、DNTPDを用いた発光素子よりも駆動電圧が低減するという測定結果を得ることができた。これは、DNTPDよりも正孔輸送性に優れているためであると考えられる。正孔輸送性が向上することにより、発光物質を含む層の中でのキャリアの移動が容易となり、DNTPDを用いた発光素子よりもさらに駆動電圧を低減することができた。

30

## 【0179】

また、本発明の発光素子は、DNTPDを用いた発光素子よりも長寿命である。本発明のカルバゾール誘導体は、LUMO準位が高く、電子注入障壁が高い。よって、陽極側への電子の突き抜けを抑制していると考えられる。そのため、キャリアの再結合の確率が高まり、発光効率が向上すると考えられる。つまり、同じ輝度を実現するために必要な電流が少なく済むため、低電流駆動が可能になる。

## 【0180】

また、低電圧駆動および低電流駆動が可能となったため、信頼性が向上するという効果も得られる。図9および図10に示した実際の測定結果を見ても、実施例3および実施例4で作製した発光素子は、比較例1で作製した発光素子よりも長寿命であり、信頼性が高いことがわかる。

40

## 【実施例5】

## 【0181】

本実施例では、本発明のカルバゾール誘導体を正孔注入性材料および正孔輸送性材料として用いた発光素子について説明する。

## 【0182】

実施例3と同様に、陽極として酸化珪素を含有するインジウム錫酸化物を $110\text{ nm}$ の

50



膜厚で形成する。

【0183】

次に、正孔注入層と正孔輸送層の両方の機能を持つ層として、構造式(28)で示される本発明のカルバゾール誘導体PCzDPA1を60nm、発光層としてクマリン6とAlq<sub>3</sub>とをクマリン6が1質量%の割合でAlq<sub>3</sub>中に含まれるように、40nmの膜厚で形成する。次に電子輸送層としてAlq<sub>3</sub>を30nm、電子注入層としてフッ化カルシウムを1nm、陰極としてAlを200nmの膜厚で形成する。

【0184】

以上により、本実施例の発光素子が形成される。

【0185】

本発明の発光素子は、陽極と接する層に正孔注入性に優れたカルバゾール誘導体を含んでいることにより、陽極からの正孔注入障壁を小さくすることができる。それにより、駆動電圧を低減することができる。

【0186】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔輸送性に優れているため、発光素子の正孔輸送層に用いることにより、さらに駆動電圧を低減することができる。また、本発明のカルバゾール誘導体は、陽極側へ電子が突き抜けることを抑制する効果があり、キャリアの再結合の確率を向上させることができ、発光効率を向上させることができる。その結果、信頼性の高い発光素子を提供することが可能となる。

【実施例6】

【0187】

本実施例では、本発明の発光素子を用いて作製された発光装置をその一部に含む様々な電気機器について説明する。

【0188】

本発明の発光素子を有する発光装置を用いて作製された電気機器として、ビデオカメラ、デジタルカメラなどのカメラ、ゴーグル型ディスプレイ、ナビゲーションシステム、音響再生装置(カーオーディオ、オーディオコンポ等)、パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末(モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等)、記録媒体を備えた画像再生装置(具体的にはDigital Versatile Disc(DVD)等の記録媒体を再生し、その画像を表示しうる表示装置を備えた装置)などが挙げられる。これらの電気機器の具体例を図12に示す。

【0189】

図12(A)はテレビ受像機であり、筐体9101、支持台9102、表示部9103、スピーカー一部9104、ビデオ入力端子9105等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9103に用いることにより作製される。なお、テレビ受像機は、コンピュータ用、TV放送受信用、広告表示用などの全ての情報表示用装置が含まれる。

【0190】

図12(B)はコンピュータであり、本体9201、筐体9202、表示部9203、キーボード9204、外部接続ポート9205、ポインティングマウス9206等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9203に用いることにより作製される。

【0191】

図12(C)はゴーグル型ディスプレイであり、本体9301、表示部9302、アーム部9303を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9302に用いることにより作製される。

【0192】

図12(D)は携帯電話であり、本体9401、筐体9402、表示部9403、音声入力部9404、音声出力部9405、操作キー9406、外部接続ポート9407、アンテナ9408等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9403に用いることにより作製される。なお、表示部9403は黒色の背景に白色の文字を表示する

10

20

30

40

50

ことで携帯電話の消費電力を抑えることができる。

【0193】

図12(E)はカメラであり、本体9501、表示部9502、筐体9503、外部接続ポート9504、リモコン受信部9505、受像部9506、バッテリー9507、音声入力部9508、操作キー9509、接眼部9510等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9502に用いることにより作製される。

【0194】

以上の様に、本発明の発光素子を有する発光装置の適用範囲は極めて広く、この発光装置をあらゆる分野の電気機器に適用することが可能である。本発明の発光素子を有する発光装置を用いることにより、長寿命、低消費電力で、信頼性の高い電気機器を提供することが可能となる。

10

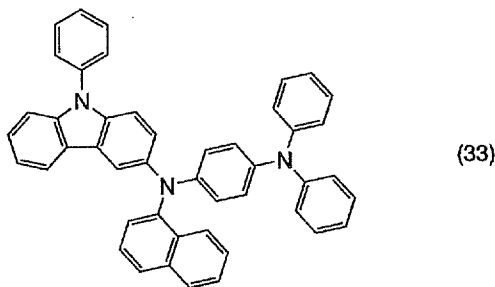
【実施例7】

【0195】

本発明のカルバゾール誘導体の一例として、構造式(33)で示される3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称:PCzTPN1)の合成方法について説明する。

【0196】

【化42】



20

【0197】

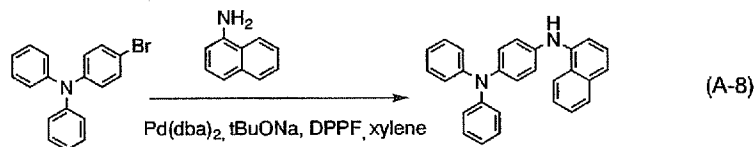
【ステップ1】

まず、N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミンの合成方法について説明する。N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミンの合成スキームを(A-8)に示す。

30

【0198】

【化43】



40

【0199】

4-ブプロトリフェニルアミン3.2g(10mmol)、1-アミノナフタレン1.4g(10mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)58mg(0.1mmol)、ナトリウムターシャールブトキシド3.0g(30mmol)を窒素置換した後、これらを含むフラスコに脱水キシレン40mlを加えた。これを約3分間気泡が出なくなるまで脱気した。ここに、1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン540mg(1.0mmol)を加え、窒素雰囲気下90℃、6.5時間加熱攪拌を行った。ここにトルエン約300mlを加え、フロリジール、アルミナ、セライトを通して濾過した。得られた濾液を、水、飽和食塩水で洗浄した。これら有機層に硫酸マグネシウムを

50

加えて乾燥させた。これをろ過し、濾液を濃縮してシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン：ヘキサン＝3：7）にかけた。この分取した溶液を濃縮し、ヘキサンを加えて超音波洗浄機を用いることにより、得られた固体を濾取し、白色粉末のN-（4-ジフェニルアミノフェニル）-N-（1-ナフチル）アミン1.8gを収率46%で得た。NMRのデータを以下に示す<sup>1</sup>H NMR（300MHz、DMSO-d）； $\delta$ ＝6.93-7.00（m、8H）、7.09（d、j＝8.7、2H）、7.23-7.32（m、5H）、7.39（t、j＝7.8、1H）、7.48-7.52（m、3H）、7.86-7.90（m、1H）8.20-8.23（m、2H）。<sup>13</sup>C NMR（60MHz、DMSO-d）； $\delta$ ＝113.2、118.6、120.9、121.7、122.2、122.6、125.0、126.0、126.2、126.6、127.0、128.1、129.3、134.4、139.1、139.6、141.4、147.6。また、<sup>1</sup>H NMRのチャートを図21に、また図21における6.5～8.5ppmの部分を拡大したものを図22に示す。<sup>13</sup>C NMRのチャートを図23に示す。

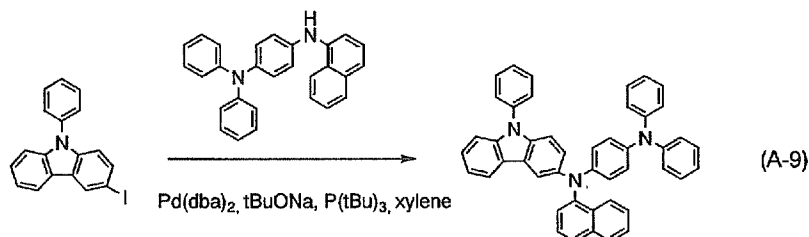
【0200】

【ステップ2】

次に、3-〔N-（4-ジフェニルアミノフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ〕-9-フェニルカルバゾール（略称：PCzTPN1）の合成方法について説明する。3-〔N-（4-ジフェニルアミノフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ〕-9-フェニルカルバゾール（略称：PCzTPN1）の合成スキームを（A-9）に示す。

【0201】

【化44】



【0202】

3-ヨード-9-フェニルカルバゾール740mg（2.0mmol）、N-（4-ジフェニルアミノフェニル）-N-（1-ナフチル）アミン700mg（1.8mmol）ジベンジリデンアセトンパラジウム12mg（0.02mmol）ナトリウムターシャルブトキシド600mg（6.0mmol）を窒素置換した。脱水キシレンを5ml加え脱気を3分行った。トリターシャルブチルホスフィン（10w%ヘキサン溶液）0.1ml（0.05mmol）を加えた。窒素雰囲気下90℃、5.5時間加熱撹拌を行った。ここにトルエン約100mlを加え、フロリジール、アルミナ、セライトを通して濾過した。得られた濾液を、水、飽和食塩水で洗浄した。これら有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた。これをろ過し、濾液を濃縮してシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン：ヘキサン＝3：7）にかけた。この分取した溶液を濃縮し、ヘキサンを加えて超音波洗浄機を用いることにより、得られた固体を濾取し、黄色粉末のPCzTPN1を500mg得た。収率44%であった。NMRのデータを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR（300MHz、DMSO-d）； $\delta$ ＝6.74（d、j＝8.7、2H）、6.88-7.00（m、8H）、7.16-7.67（m、23H）、7.84（d、j＝8.4、1H）、7.97（d、j＝8.1、1H）、8.02（s、1H）、8.08（t、j＝7.8、2H）。また、<sup>1</sup>H NMRのチャートを図24に、また図24における6.0～8.5ppmの部分を拡大したものを図25に示す。

【0203】

得られたPCzTPN1の熱重量測定-示差熱分析（TG-DTA：Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis）を

行った。なお、測定には示差熱重量同時測定装置（セイコー電子工業株式会社製、TG／DTA 320型）を用い、窒素雰囲気下、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で熱物性を評価した。その結果、重量と温度の関係（熱重量測定）から、常圧下で、測定開始時における重量に対し95%以下の重量になる温度は、 $380^{\circ}\text{C}$ であった。

#### 【0204】

また、PCzTPN1のトルエン溶液およびPCzTPN1の薄膜の吸収スペクトルを図17に示す。測定には、紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製、V550型）を用いた。溶液は石英セルに入れ、薄膜は石英基板に蒸着してサンプルを作製した。図17において横軸は波長（nm）、縦軸は吸光度を表す。最大吸収波長はトルエン溶液の場合では314 nm、薄膜の場合では314 nmであった。また、PCzTPN1のトルエン溶液（励起波長330 nm）および薄膜（励起波長350 nm）の発光スペクトルを図18に示す。図18において横軸は波長（nm）、縦軸は発光強度（任意単位）を表す。最大発光波長はトルエン溶液の場合では490 nm（励起波長330 nm）、薄膜の場合で500 nm（励起波長350 nm）であった。

10

#### 【0205】

また、PCzTPN1の薄膜状態におけるHOMO準位とLUMO準位の測定を行った。HOMO準位の値は、光電子分光装置（理研計器社製、AC-2）を用いて測定したイオン化ポテンシャルの値を、負の値に換算することにより得た。また、LUMO準位の値は、図17における薄膜の吸収端をエネルギーギャップとし、HOMO準位の値に加算することにより得た。その結果、HOMO準位とLUMO準位はそれぞれ $-5.21\text{ eV}$ と $-2.28\text{ eV}$ であった。

20

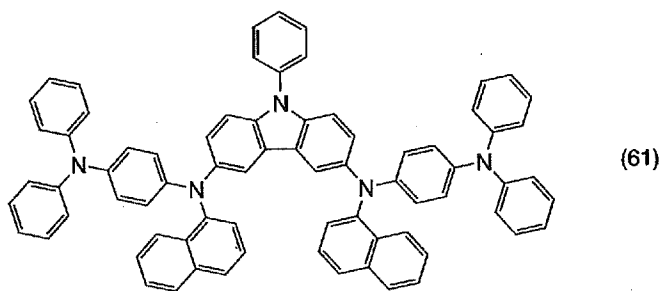
#### 【実施例8】

#### 【0206】

本発明のカルバゾール誘導体の一例として、構造式(61)で示される3,6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾール（略称：PCzTPN2）の合成方法について説明する。

#### 【0207】

#### 【化45】



30

#### 【0208】

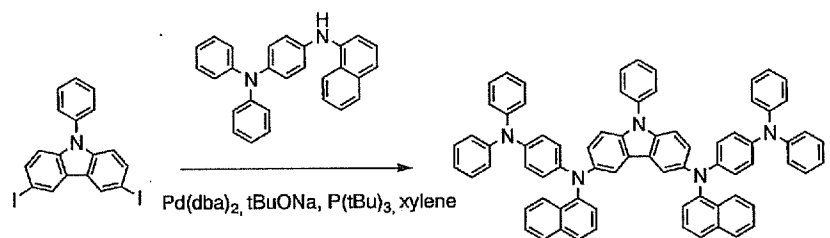
#### 【ステップ1】

3,6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾール（略称：PCzTPN2）の合成スキームを(A-10)に示す。

40

#### 【0209】

## 【化 4 6】



(A-10)

10

## 【0210】

3, 6-ジヨード-9-フェニルカルバゾール 740 mg (1.5 mmol)、N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミン 1.2 g (3 mmol)、ジベンジリデンアセトンパラジウム 18 mg (0.03 mmol)、ナトリウムターシャールブトキシド 1.0 g (10 mmol) を窒素置換した。脱水キシレンを 7.5 ml 加え脱気を 3 分行った。トリターシャールブチルホスフィン (10 w % ヘキサン溶液) 0.2 ml (0.1 mmol) を加えた。窒素雰囲気下 90 °C、7 時間加熱撹拌を行った。ここにトルエン約 300 mL を加え、フロリジール、アルミナ、セライトを通して濾過した。得られた濾液を、水、飽和食塩水で洗浄した。これら有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた。これをろ過し、濾液を濃縮してシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン：ヘキサン = 3 : 7) にかけた。この分取した溶液を濃縮し、ヘキサンを加えて超音波洗浄機を用いることにより、得られた固体を濾取し、黄色粉末の PCzTPN2 を 1.0 mg 得た。収率は 66 % であった。NMR のデータを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz、DMSO-d<sub>6</sub>) ; δ = 6.68 (d, j = 9.0, 4H)、6.86-6.97 (m, 16H)、7.20-6.97 (m, 16H)、7.20-7.65 (m, 25H)、7.83 (d, j = 8.1, 2H)、7.95-7.98 (m, 4H)、8.05 (d, j = 8.4, 2H) また、<sup>1</sup>H NMR のチャートを図 26 に、また図 26 における 6.0 ~ 8.5 ppm の部分を拡大したものを図 27 に示す。

20

## 【0211】

得られた PCzTPN2 の熱重量測定-示差熱分析 (TG-DTA: Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis) を行った。なお、測定には示差熱熱重量同時測定装置 (セイコー電子工業株式会社製、TG/DTA 320 型) を用い、窒素雰囲気下、10 °C/min の昇温速度で熱物性を評価した。その結果、重量と温度の関係 (熱重量測定) から、常圧下で、測定開始時における重量に対し 95 % 以下の重量になる温度は、470 °C であった。

30

## 【0212】

また、PCzTPN2 のトルエン溶液および PCzTPN2 の薄膜の吸収スペクトルを図 19 に示す。測定には、紫外可視分光光度計 (日本分光株式会社製、V550 型) を用いた。溶液は石英セルに入れ、薄膜は石英基板に蒸着してサンプルを作製した。図 19 において横軸は波長 (nm)、縦軸は吸光度を表す。最大吸収波長はトルエン溶液の場合では 320 nm、薄膜の場合では 393 nm であった。また、PCzTPN2 のトルエン溶液 (励起波長 335 nm) および薄膜 (励起波長 320 nm) の発光スペクトルを図 20 に示す。図 20 において横軸は波長 (nm)、縦軸は発光強度 (任意単位) を表す。最大発光波長はトルエン溶液の場合では 493 nm (励起波長 335 nm)、薄膜の場合で 488 nm (励起波長 320 nm) であった。

40

## 【0213】

また、PCzTPN2 の薄膜状態における HOMO 準位と LUMO 準位の測定を行った。HOMO 準位の値は、光電子分光装置 (理研計器社製、AC-2) を用いて測定したイオン化ポテンシャルの値を、負の値に換算することにより得た。また、LUMO 準位の値は、図 19 における薄膜の吸収端をエネルギーギャップとし、HOMO 準位の値に加算す

50

ることにより得た。その結果、HOMO準位とLUMO準位はそれぞれ $-5.13\text{ eV}$ と $-2.24\text{ eV}$ であった。

#### 【実施例 9】

##### 【0214】

本実施例では、構造式(33)で示される3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称:PCzTPN1)の酸化反応特性を測定した。酸化反応特性は、サイクリックボルタンメトリ(CV)測定によって調べた。なお測定には、電気化学アナライザー(ビー・エー・エス(株)製、型番:ALSモデル600A)を用いた。

##### 【0215】

CV測定における溶液は、溶媒として脱水ジメチルホルムアミド(DMF)(Aldrich社製、99.8%、カタログ番号;22705-6)を用い、支持電解質である過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム( $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ )(株)東京化成工業株式会社製、カタログ番号;T0836)を $100\text{ mmol/L}$ の濃度となるように溶解させ、さらに測定対象を $1\text{ mmol/L}$ の濃度となるように溶解させて調製した。また、作用電極としては白金電極(ビー・エー・エス(株)製、PTE白金電極)を、補助電極としては白金電極(ビー・エー・エス(株)製、VC-3用Ptカウンター電極(5cm))を、参照電極としては $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ 電極(ビー・エー・エス(株)製、RE5非水溶媒系参照電極)をそれぞれ用いた。なお、測定は室温で行った。

##### 【0216】

PCzTPN1の酸化反応特性については次のようにして調べた。基準電極に対する作用電極の電位を $-0.03$ から $0.4\text{ V}$ まで変化させた後、 $0.4\text{ V}$ から $-0.03\text{ V}$ まで変化させる走査を1サイクルとし、100サイクル測定した。なお、CV測定のスキャン速度は $0.1\text{ V/s}$ に設定した。

##### 【0217】

PCzTPN1の酸化反応特性について調べた結果を図28に示す。図28において、横軸は基準電極に対する作用電極の電位(V)を表し、縦軸は作用電極と補助電極との間に流れた電流値( $1 \times 10^{-5}\text{ A}$ )を表す。

##### 【0218】

図28から $0.20\text{ V}$ (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ 電極)に酸化を示す電流が観察された。また、100サイクルもの走査を繰り返しているにもかかわらず、酸化反応においてはCV曲線のピーク位置やピーク強度にほとんど変化が見られない。このことから、本発明のカルバゾール誘導体は酸化反応に対して極めて安定であることが分かった。

#### 【実施例 10】

##### 【0219】

本実施例では、構造式(61)で示される3,6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称:PCzTPN2)の酸化反応特性を測定した。酸化反応特性は、サイクリックボルタンメトリ(CV)測定によって調べた。なお測定には、電気化学アナライザー(ビー・エー・エス(株)製、型番:ALSモデル600A)を用いた。

##### 【0220】

CV測定における溶液は、溶媒として脱水ジメチルホルムアミド(DMF)(Aldrich社製、99.8%、カタログ番号;22705-6)を用い、支持電解質である過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム( $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ )(株)東京化成工業株式会社製、カタログ番号;T0836)を $100\text{ mmol/L}$ の濃度となるように溶解させ、さらに測定対象を $1\text{ mmol/L}$ の濃度となるように溶解させて調製した。また、作用電極としては白金電極(ビー・エー・エス(株)製、PTE白金電極)を、補助電極としては白金電極(ビー・エー・エス(株)製、VC-3用Ptカウンター電極(5cm))を、参照電極としては $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ 電極(ビー・エー・エス(株)製、RE5非水溶媒系参照電極)をそれぞれ用いた。なお、測定は室温で行った。

## 【0221】

PCzTPN2の酸化反応特性については次のようにして調べた。基準電極に対する作用電極の電位を $-0.36$ から $0.4$  Vまで変化させた後、 $0.4$  Vから $-0.36$  Vまで変化させる走査を1サイクルとし、100サイクル測定した。なお、CV測定のスキャン速度は $0.1$  V/sに設定した。

## 【0222】

PCzTPN2の酸化反応特性について調べた結果を図29に示す。図29において、横軸は基準電極に対する作用電極の電位 (V) を表し、縦軸は作用電極と補助電極との間に流れた電流値 ( $1 \times 10^{-5}$  A) を表す。

## 【0223】

図29から $0.22$  V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>電極) に酸化を示す電流が観測された。また、100サイクルもの走査を繰り返しているにもかかわらず、酸化反応においてはCV曲線のピーク位置やピーク強度にほとんど変化が見られない。このことから、本発明のカルバゾール誘導体は酸化反応に対して極めて安定であることが分かった。

## 【実施例11】

## 【0224】

本実施例では、実施例1で合成した構造式(28)で示されるカルバゾール誘導体PCzDPA1を用いた発光素子について、図30を用いて説明する。

## 【0225】

まず、基板300上に発光素子の第1の電極301を形成する。本実施例では、第1の電極は陽極として機能する。材料として透明導電膜である酸化珪素を含有するインジウム錫酸化物を用い、スパッタリング法により $110$  nmの膜厚で陽極を形成した。

## 【0226】

次に、第1の電極301上に発光物質を含む層302が形成される。なお、本実施例における発光物質を含む層302は、正孔注入層311、正孔輸送層312、発光層313、電子輸送層314、電子注入層315からなる積層構造を有している。

## 【0227】

第1の電極301が形成された基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに第1の電極301が形成された面を下方にして固定し、真空蒸着装置の内部に備えられた蒸発源にDNTPDを入れ、抵抗加熱法を用いた蒸着法により $50$  nmの膜厚で正孔注入層311を形成する。

## 【0228】

次に正孔輸送性に優れた材料により正孔輸送層312を形成する。正孔輸送層312を形成する材料として、本実施例では、構造式(28)で示されるPCzDPA1を用い、正孔注入層を形成する方法と同様の方法により、 $10$  nmの膜厚で形成した。

## 【0229】

次に発光層313を形成する。なお、発光層313において正孔と電子が再結合し、発光を生じる。本実施例では、発光層313を形成する材料のうちホスト材料となるAlq<sub>3</sub>と、ゲスト材料となるクマリン6とを用い、重量比で $1:0.08$  (= Alq<sub>3</sub>:クマリン6) となるように、共蒸着法により $40$  nmの膜厚で形成した。これによって、クマリン6はAlq<sub>3</sub>から成る層中に分散した状態となる。

## 【0230】

次に、電子輸送層314を形成する。電子輸送層314を形成する材料としては、各種の電子輸送性材料を用いることができるが、本実施例では、Alq<sub>3</sub>を用い、 $30$  nmの膜厚で蒸着法により形成した。

## 【0231】

次に、電子注入層315を形成する。電子注入層315には、各種の電子注入性材料を用いることができるが、本実施例では、フッ化カルシウムを $1$  nmの膜厚で蒸着法により形成した。

## 【0232】

10

20

30

40

50

このようにして、正孔注入層 311、正孔輸送層 312、発光層 313、電子輸送層 314、および電子注入層 315 を積層して形成される発光物質を含む層 302 を形成した後、第 2 の電極 303 をスパッタリング法または蒸着法により形成する。本実施例では、第 2 の電極は陰極として機能する。本実施例では、A1 を蒸着法により 200 nm の膜厚で形成した。

#### 【0233】

以上により、本実施例の発光素子が形成される。

#### 【実施例 12】

#### 【0234】

本実施例では、構造式 (56) で示されるカルバゾール誘導体 PCzDPA2 を用いた発光素子について説明する。 10

#### 【0235】

実施例 9 と同様に、基板上に、陽極として酸化珪素を含有するインジウム錫酸化物を 110 nm、正孔注入層として、DNTPD を 50 nm、正孔輸送層として構造式 (56) で示される本発明のカルバゾール誘導体 PCzDPA2 を 50 nm、発光層として、Alq<sub>3</sub> とクマリン 6 とを用い、重量比で 1 : 0.08 (= Alq<sub>3</sub> : クマリン 6) となるよう 40 nm の膜厚で形成した。次に電子輸送層として Alq<sub>3</sub> を 30 nm、電子注入層としてフッ化カルシウムを 1 nm、陰極として A1 を 200 nm の膜厚で形成した。

#### 【0236】

以上により、本実施例の発光素子が形成される。 20

#### 【0237】

実施例 11 および実施例 12 で作製した発光素子の輝度－電圧特性を図 31 に示す。電流効率－輝度特性を図 32 に示す。また、実施例 11 および実施例 12 で作製した発光素子に 1 mA の電流を流したときの発光スペクトルを図 33 に示す。

#### 【0238】

図 31 および図 32 より、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔輸送性に優れており、発光素子の正孔輸送層として用いることができることがわかる。具体的には、実施例 11 で作製した素子においては、1050 cd/m<sup>2</sup> の輝度で得るために必要な電圧は、8.2 V であり、そのとき流れた電流は 0.82 mA (電流密度は 20.5 mA/cm<sup>2</sup>) であった。また、このときの電流効率は 5.15 cd/A であった。また、色度座標は (x, y) = (0.30, 0.64) であった。同様に、実施例 12 で作製した素子において、963 cd/m<sup>2</sup> の輝度で得るために必要な電圧は、8.4 V であり、そのとき流れた電流は 0.80 mA (電流密度は 19.9 mA/cm<sup>2</sup>) であった。また、このときの電流効率は 4.8 cd/A であった。また、色度座標は (x, y) = (0.30, 0.64) であった。 30

#### 【0239】

また、図 33 より、発光層に隣接する正孔輸送層や電子輸送層からの発光はほとんど観察されず、発光層のクマリン 6 からの発光が得られている。よって、キャリアが発光層で効率良く再結合していることがわかる。よって、本発明のカルバゾール誘導体を用いることにより、キャリアバランスの良い発光素子を作製することができる。 40

#### 【実施例 13】

#### 【0240】

本実施例では、構造式 (56) で示されるカルバゾール誘導体 PCzDPA2 を用いた発光素子について、図 34 を用いて説明する。

#### 【0241】

まず、基板 400 上に発光素子の第 1 の電極 401 を形成する。本実施例では、第 1 の電極は陽極として機能する。材料として透明導電膜の材料である酸化珪素を含有するインジウム錫酸化物を用い、スパッタリング法により 110 nm の膜厚で陽極を形成した。

#### 【0242】

次に、第 1 の電極 401 上に発光物質を含む層 402 が形成される。なお、本実施例に 50



における発光物質を含む層402は、正孔注入層411、正孔輸送層412、発光層413、電子輸送層414、電子注入層415からなる積層構造を有している。

#### 【0243】

第1の電極401が形成された基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに第1の電極401が形成された面を下方にして固定し、真空蒸着装置の内部に備えられた蒸発源にDNTPDを入れ、抵抗加熱法を用いた蒸着法により50nmの膜厚で正孔注入層411を形成する。

#### 【0244】

次に正孔輸送性に優れた材料により正孔輸送層412を形成する。正孔輸送層412を形成する材料としては、各種の正孔輸送性材料を用いることができるが、本実施例では、 $\alpha$ -NPDを用い、正孔注入層を形成する方法と同様の方法により、30nmの膜厚で形成した。

10

#### 【0245】

次に発光層413を形成する。なお、発光層413において正孔と電子が再結合し、発光を生じる。本実施例では、発光層413を形成する材料のうちホスト材料として2-tert-butyl-9,10-juglyene(2-ナフチル)アントラセン(略称: t-BuDNA)と、ゲスト材料として構造式(56)で示されるPCzDPA2とを用い、重量比で1:0.005(=t-BuDNA:PCzDPA2)となるように、共蒸着法により40nmの膜厚で形成した。これによって、PCzDPA2はt-BuDNAから成る層中に分散した状態となる。

20

#### 【0246】

次に、電子輸送層414を形成する。電子輸送層414を形成する材料としては、各種の電子輸送性材料を用いることができるが、本実施例では、Alq<sub>3</sub>を用い、30nmの膜厚で蒸着法により形成した。

#### 【0247】

次に、電子注入層415を形成する。電子注入層415には、各種の電子注入性材料を用いることができるが、本実施例では、フッ化カルシウムを1nmの膜厚で蒸着法により形成した。

#### 【0248】

このようにして、正孔注入層411、正孔輸送層412、発光層413、電子輸送層414、および電子注入層415を積層して形成される発光物質を含む層402を形成した後、第2の電極403をスパッタリング法または蒸着法により形成する。本実施例では、第2の電極は陰極として機能する。本実施例では、Alを蒸着法により200nmの膜厚で形成した。

30

#### 【0249】

以上により、本実施例の発光素子が形成される。

#### 【0250】

実施例13で作製した発光素子の輝度-電圧特性を図35に示す。電流効率-輝度特性を図36に示す。また、実施例13で作製した発光素子に1mAの電流を流したときの発光スペクトルを図37に示す。

40

#### 【0251】

図35および図36より、本発明のカルバゾール誘導体は、発光層のゲスト材料として用いることができることがわかる。具体的には、実施例13で作製した素子においては、615cd/m<sup>2</sup>の輝度で得るために必要な電圧は8.2Vであり、そのとき流れた電流は1.51mA(電流密度は30.3mA/cm<sup>2</sup>)であった。また、このときの電流効率は1.62cd/Aであった。また、色度座標は(x, y)=(0.16, 0.12)であった。

#### 【0252】

また、図37より、実施例13で作製した発光素子は、シャープな発光スペクトルが得られることがわかる。よって、本発明のカルバゾール誘導体を発光材料として用いること

50

により、青色を発光する発光素子を得ることができる。

【実施例 1 4】

【0 2 5 3】

本実施例では、構造式 (5 6) で示されるカルバゾール誘導体 PCzDPA 2 を用いた発光素子について、図 3 4 を用いて説明する。

【0 2 5 4】

まず、基板 4 0 0 上に発光素子の第 1 の電極 4 0 1 を形成する。本実施例では、第 1 の電極は陽極として機能する。材料として透明導電膜の材料である酸化珪素を含有するインジウム錫酸化物を用い、スパッタリング法により 1 1 0 nm の膜厚で陽極を形成した。

【0 2 5 5】

次に、第 1 の電極 4 0 1 上に発光物質を含む層 4 0 2 が形成される。なお、本実施例における発光物質を含む層 4 0 2 は、正孔注入層 4 1 1、正孔輸送層 4 1 2、発光層 4 1 3、電子輸送層 4 1 4、電子注入層 4 1 5 からなる積層構造を有している。

【0 2 5 6】

第 1 の電極 4 0 1 が形成された基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに第 1 の電極 4 0 1 が形成された面を下方にして固定し、真空蒸着装置の内部に備えられた蒸発源に DNTPD を入れ、抵抗加熱法を用いた蒸着法により 5 0 nm の膜厚で正孔注入層 4 1 1 を形成する。

【0 2 5 7】

次に正孔輸送性に優れた材料により正孔輸送層 4 1 2 を形成する。正孔輸送層 4 1 2 を形成する材料としては、各種の正孔輸送性材料を用いることができるが、本実施例では、2, 2', 7, 7'-テトラ (ジフェニルアミノ) -スピロ-9, 9'-ビフルオレン (略称: spiro-TAD) を用い、正孔注入層を形成する方法と同様の方法により、3 0 nm の膜厚で形成した。

【0 2 5 8】

次に発光層 4 1 3 を形成する。なお、発光層 4 1 3 において正孔と電子が再結合し、発光を生じる。本実施例では、発光層 4 1 3 を形成する材料のうちホスト材料として 2-tert-ブチル-9, 10-ジ (2-ナフチル) アントラセン (略称: t-BuDNA) と、ゲスト材料として構造式 (5 6) で示される PCzDPA 2 とを用い、重量比で 1 : 0.005 (= t-BuDNA : PCzDPA 2) となるように、共蒸着法により 4 0 nm の膜厚で形成した。これによって、PCzDPA 2 は t-BuDNA から成る層中に分散した状態となる。

【0 2 5 9】

次に、電子輸送層 4 1 4 を形成する。電子輸送層 4 1 4 を形成する材料としては、各種の電子輸送性材料を用いることができるが、本実施例では、Alq<sub>3</sub> を用い、3 0 nm の膜厚で蒸着法により形成した。

【0 2 6 0】

次に、電子注入層 4 1 5 を形成する。電子注入層 4 1 5 には、各種の電子注入性材料を用いることができるが、本実施例では、フッ化カルシウムを 1 nm の膜厚で蒸着法により形成した。

【0 2 6 1】

このようにして、正孔注入層 4 1 1、正孔輸送層 4 1 2、発光層 4 1 3、電子輸送層 4 1 4、および電子注入層 4 1 5 を積層して形成される発光物質を含む層 4 0 2 を形成した後、第 2 の電極 4 0 3 をスパッタリング法または蒸着法により形成する。本実施例では、第 2 の電極は陰極として機能する。本実施例では、Al を蒸着法により 2 0 0 nm の膜厚で形成した。

【0 2 6 2】

以上により、本実施例の発光素子が形成される。

【0 2 6 3】

実施例 1 4 で作製した発光素子の輝度-電圧特性を図 3 8 に示す。電流効率-輝度特性

10

20

30

40

50

を図 39 に示す。また、実施例 14 で作製した発光素子に 1 mA の電流を流したときの発光スペクトルを図 40 に示す。

#### 【0264】

図 38 および図 39 より、本発明のカルバゾール誘導体は、発光層のゲスト材料として用いることができることがわかる。具体的には、実施例 14 で作製した素子においては、 $494\text{ cd/m}^2$  の輝度で得るために必要な電圧は 8.0 V であり、そのとき流れた電流は 1.34 mA (電流密度は  $33.5\text{ mA/cm}^2$ ) であった。また、このときの電流効率は  $1.47\text{ cd/A}$  あった。また、色度座標は  $(x, y) = (0.16, 0.12)$  であった。

#### 【0265】

また、図 40 より、実施例 14 で作製した発光素子は、シャープな発光スペクトルが得られることがわかる。よって、本発明のカルバゾール誘導体を発光材料として用いることにより、青色を発光する発光素子を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0266】

【図 1】本発明の発光素子について説明する図。

【図 2】本発明の発光素子について説明する図。

【図 3】本発明のカルバゾール誘導体である 3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの吸収スペクトルを示す図。

【図 4】本発明のカルバゾール誘導体である 3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの発光スペクトルを示す図。

【図 5】本発明のカルバゾール誘導体である 3,6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの吸収スペクトルを示す図。

【図 6】本発明のカルバゾール誘導体である 3,6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの発光スペクトルを示す図。

【図 7】実施例 3、実施例 4 および比較例 1 で作製した発光素子の輝度-電圧特性を示す図。

【図 8】実施例 3、実施例 4 および比較例 1 で作製した発光素子の電流-電圧特性を示す図。

【図 9】実施例 3 および比較例 1 で作製した発光素子の規格化輝度時間変化を示す図。

【図 10】実施例 3 および比較例 1 で作製した発光素子の電圧時間変化を示す図。

【図 11】発光装置について説明する図。

【図 12】電気機器について説明する図。

【図 13】本発明のカルバゾール誘導体である 3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの $^1\text{H-NMR}$ チャートを示す図。

【図 14】本発明のカルバゾール誘導体である 3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの $^1\text{H-NMR}$ チャートを示す図。

【図 15】本発明のカルバゾール誘導体である 3,6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの $^1\text{H-NMR}$ チャートを示す図。

【図 16】本発明のカルバゾール誘導体である 3,6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの $^1\text{H-NMR}$ チャートを示す図。

【図 17】本発明のカルバゾール誘導体である 3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールの吸収スペクトルを示す図。

10

20

30

40

【図 18】本発明のカルバゾール誘導体である 3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールの発光スペクトルを示す図。

【図 19】本発明のカルバゾール誘導体である 3, 6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールの吸収スペクトルを示す図。

【図 20】本発明のカルバゾール誘導体である 3, 6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールの発光スペクトルを示す図。

【図 21】N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミンの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。 10

【図 22】N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミンの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

【図 23】N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミンの<sup>13</sup>C-NMRチャートを示す図。

【図 24】3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

【図 25】3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

【図 26】3, 6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。 20

【図 27】3, 6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

【図 28】3-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールのCV測定結果を示す図。

【図 29】3, 6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールのCV測定結果を示す図。

【図 30】本発明の発光素子について説明する図。

【図 31】実施例 11 および実施例 12 で作製した発光素子の輝度-電圧特性を示す図。

【図 32】実施例 11 および実施例 12 で作製した発光素子の電流効率-輝度特性を示す図。 30

【図 33】実施例 11 および実施例 12 で作製した発光素子の発光スペクトルを示す図。

【図 34】本発明の発光素子について説明する図。

【図 35】実施例 13 で作製した発光素子の輝度-電圧特性を示す図。

【図 36】実施例 13 で作製した発光素子の電流効率-輝度特性を示す図。

【図 37】実施例 13 で作製した発光素子の発光スペクトルを示す図。

【図 38】実施例 14 で作製した発光素子の輝度-電圧特性を示す図。

【図 39】実施例 14 で作製した発光素子の電流効率-輝度特性を示す図。

【図 40】実施例 14 で作製した発光素子の発光スペクトルを示す図。

【符号の説明】 40

【0267】

- 101 第1の電極
- 103 第2の電極
- 102 発光物質を含む層
- 104 陽極と接する層
- 200 基板
- 201 第1の電極
- 202 発光物質を含む層
- 203 第2の電極
- 204 正孔注入層

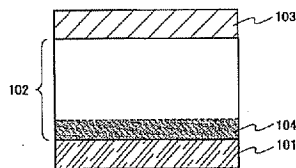
2 1 1	正孔輸送層	
2 1 2	発光層	
2 1 3	電子輸送層	
2 1 4	電子注入層	
3 0 0	基板	
3 0 1	第 1 の電極	
3 0 2	発光物質を含む層	
3 0 3	第 2 の電極	
3 1 1	正孔注入層	
3 1 2	正孔輸送層	10
3 1 3	発光層	
3 1 4	電子輸送層	
3 1 5	電子注入層	
4 0 0	基板	
4 0 1	第 1 の電極	
4 0 2	発光物質を含む層	
4 0 3	第 2 の電極	
4 1 1	正孔注入層	
4 1 2	正孔輸送層	
4 1 3	発光層	20
4 1 4	電子輸送層	
4 1 5	電子注入層	
6 0 1	ソース側駆動回路	
6 0 2	画素部	
6 0 3	ゲート側駆動回路	
6 0 4	封止基板	
6 0 5	シール材	
6 0 7	空間	
6 0 8	配線	
6 0 9	F P C (フレキシブルプリントサーキット)	30
6 1 0	素子基板	
6 1 1	スイッチング用 T F T	
6 1 2	電流制御用 T F T	
6 1 3	第 1 の電極	
6 1 4	絶縁物	
6 1 6	発光物質を含む層	
6 1 7	第 2 の電極	
6 1 8	発光素子	
6 2 3	n チャネル型 T F T	
6 2 4	p チャネル型 T F T	40
9 1 0 1	筐体	
9 1 0 2	支持台	
9 1 0 3	表示部	
9 1 0 4	スピーカ一部	
9 1 0 5	ビデオ入力端子	
9 2 0 1	本体	
9 2 0 2	筐体	
9 2 0 3	表示部	
9 2 0 4	キーボード	
9 2 0 5	外部接続ポート	50

9 2 0 6	ポインティングマウス
9 3 0 1	本体
9 3 0 2	表示部
9 3 0 3	アーム部
9 4 0 1	本体
9 4 0 2	筐体
9 4 0 3	表示部
9 4 0 4	音声入力部
9 4 0 5	音声出力部
9 4 0 6	操作キー
9 4 0 7	外部接続ポート
9 4 0 8	アンテナ
9 5 0 1	本体
9 5 0 2	表示部
9 5 0 3	筐体
9 5 0 4	外部接続ポート
9 5 0 5	リモコン受信部
9 5 0 6	受像部
9 5 0 7	バッテリー
9 5 0 8	音声入力部
9 5 0 9	操作キー
9 5 1 0	接眼部

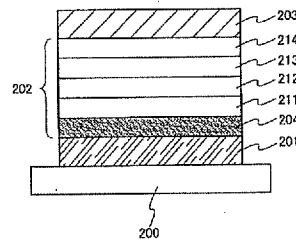
10

20

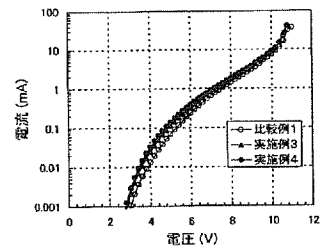
【図 1】



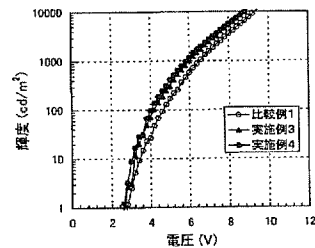
【図 2】



【図 8】

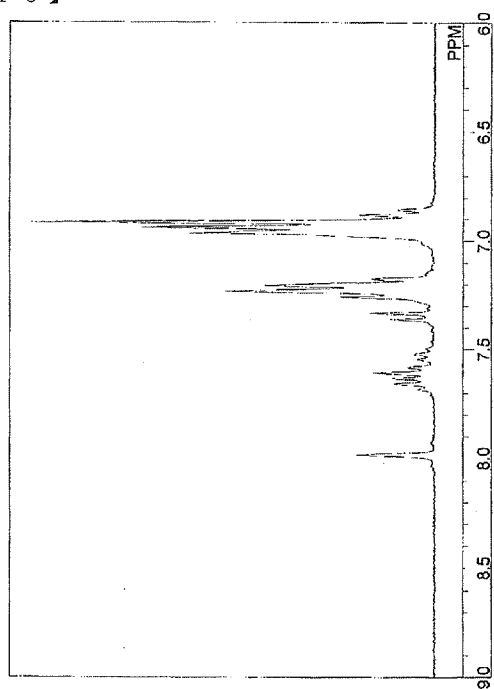


【図 7】

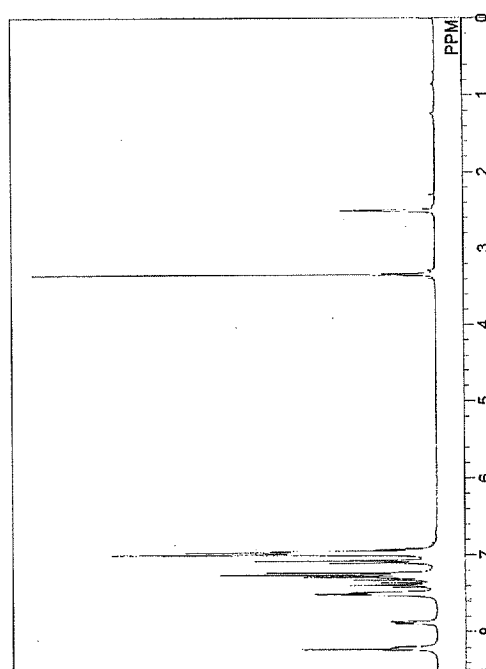




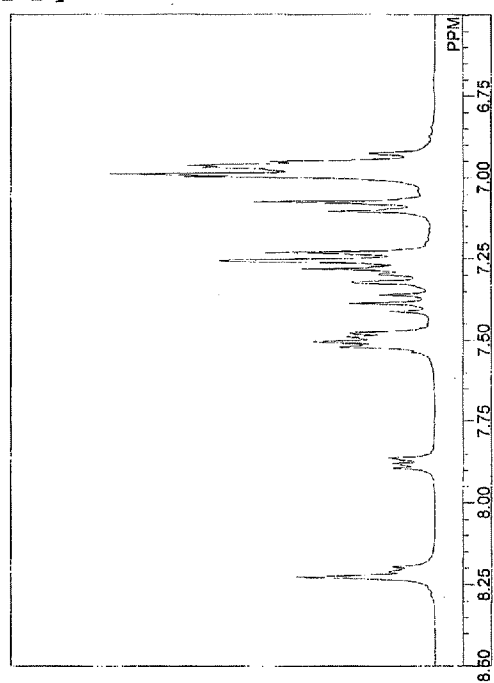
【図 16】



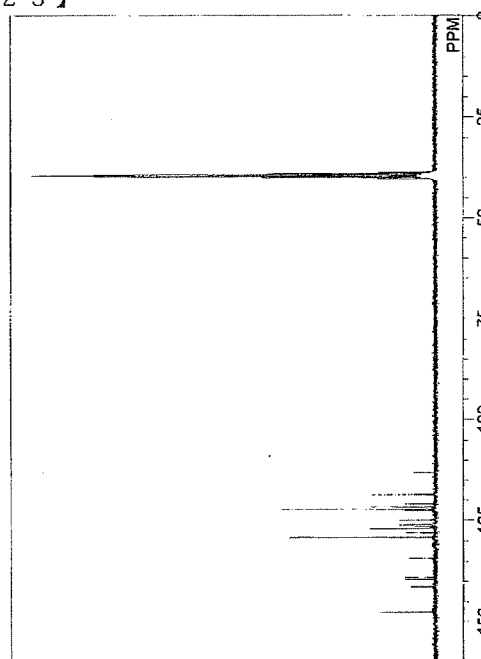
【図 21】



【図 22】

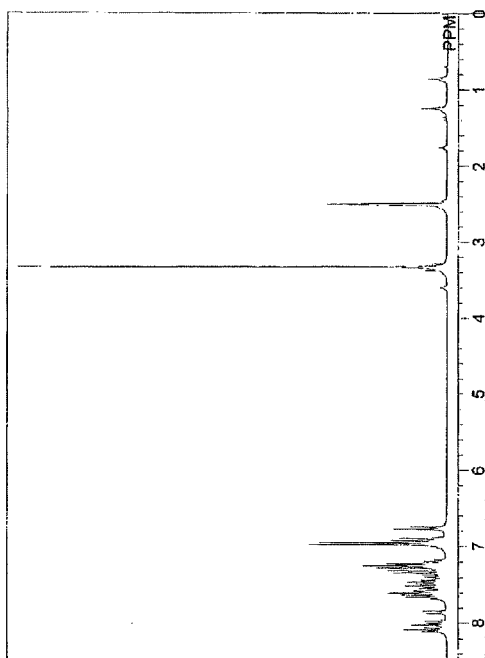


【図 23】

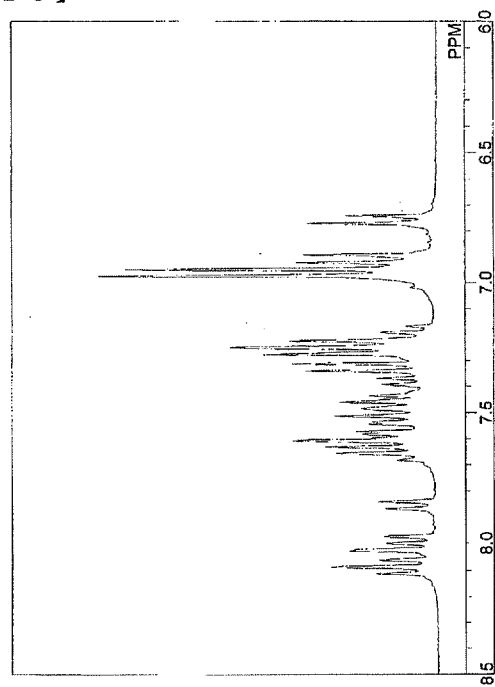




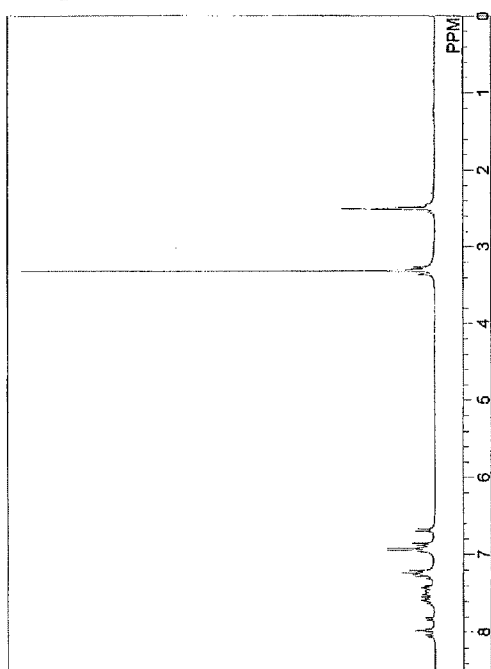
【図 24】



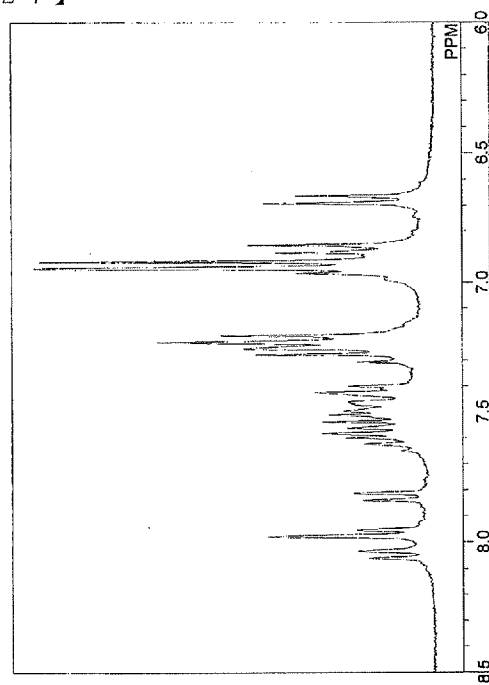
【図 25】



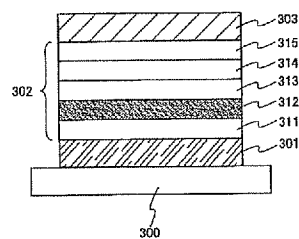
【図 26】



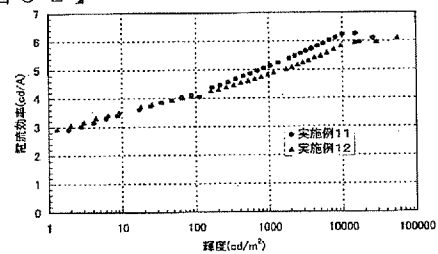
【図 27】



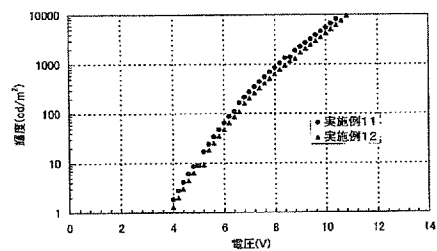
【図 30】



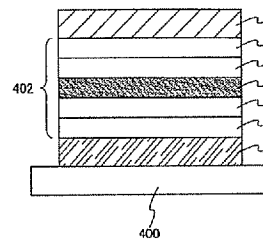
【図 32】



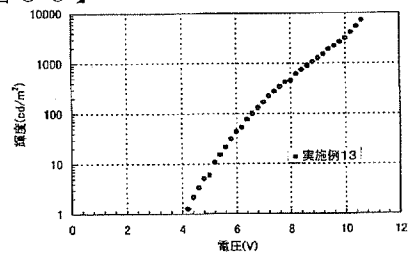
【図 31】



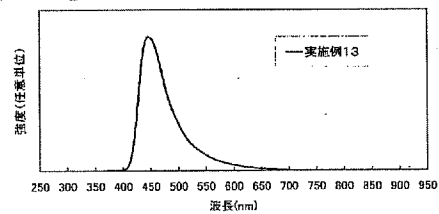
【図 34】



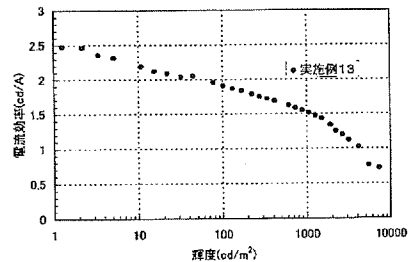
【図 35】



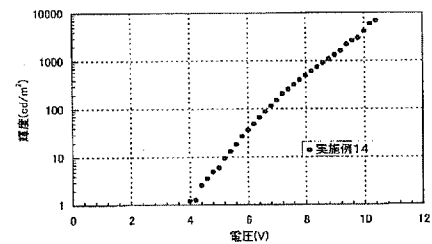
【図 37】



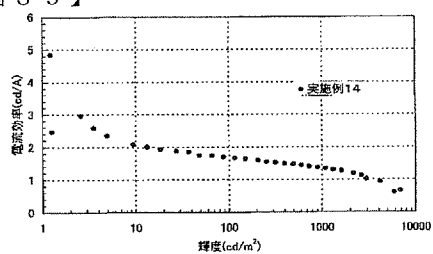
【図 36】



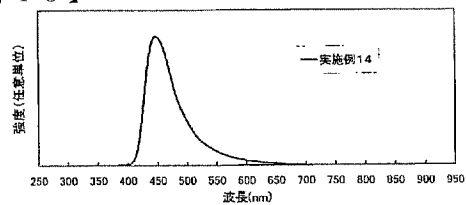
【図 38】



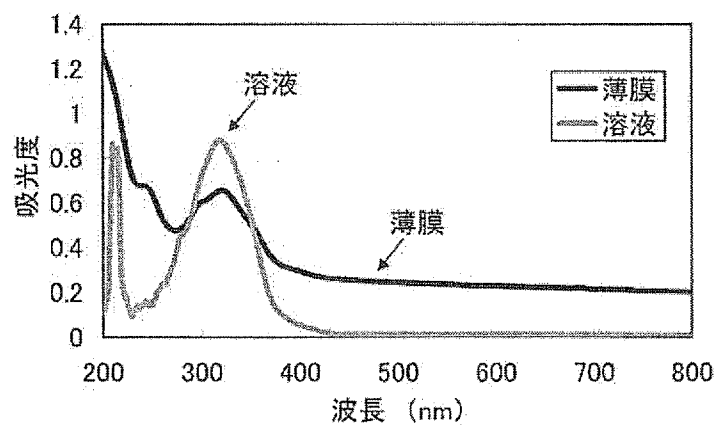
【図 39】



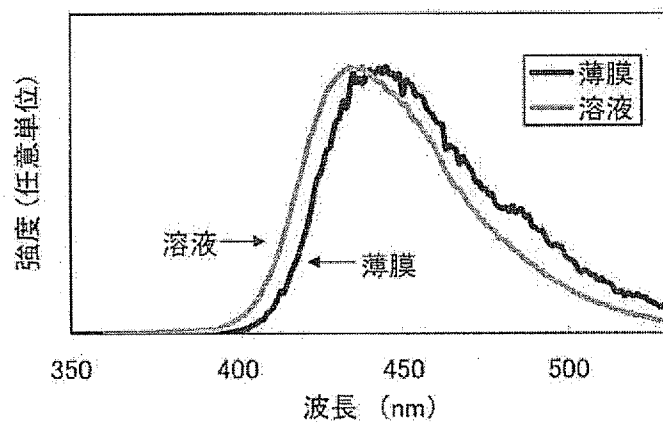
【図 40】



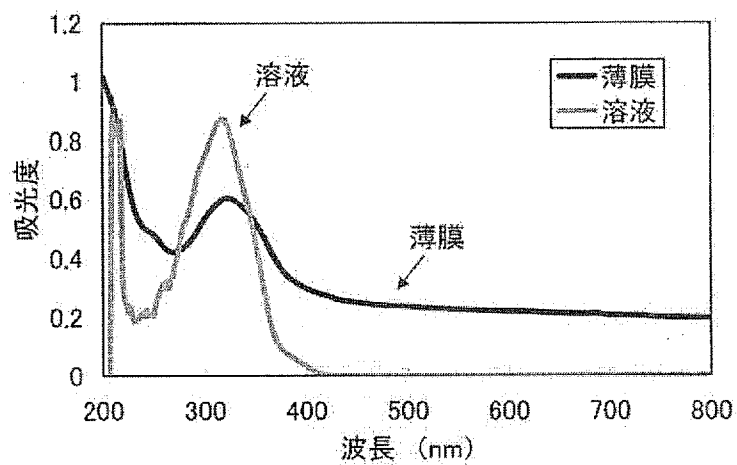
【図 3】



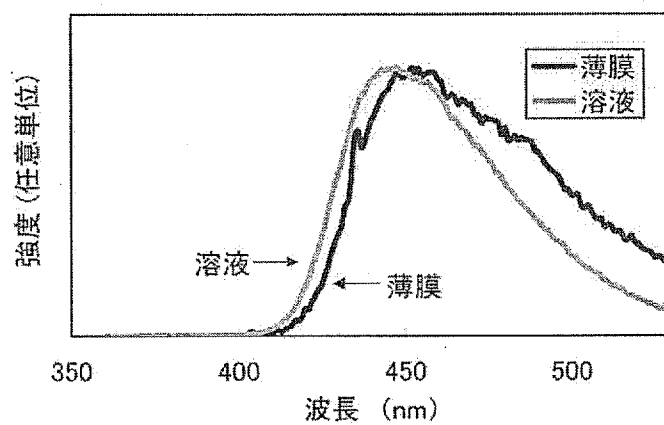
【図 4】



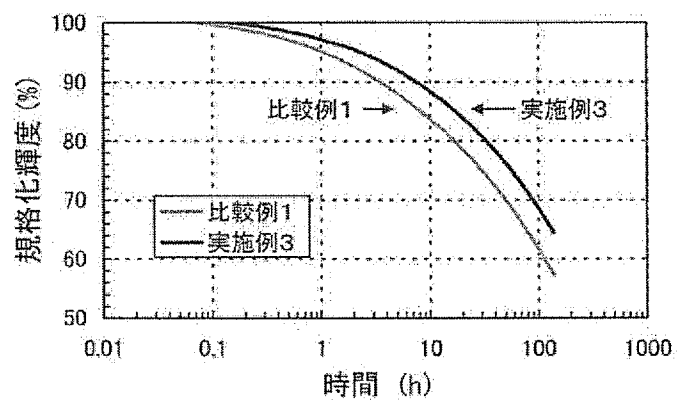
【図 5】



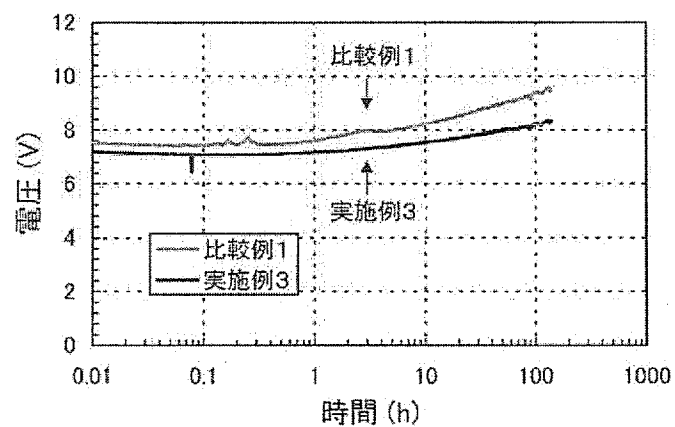
【図 6】



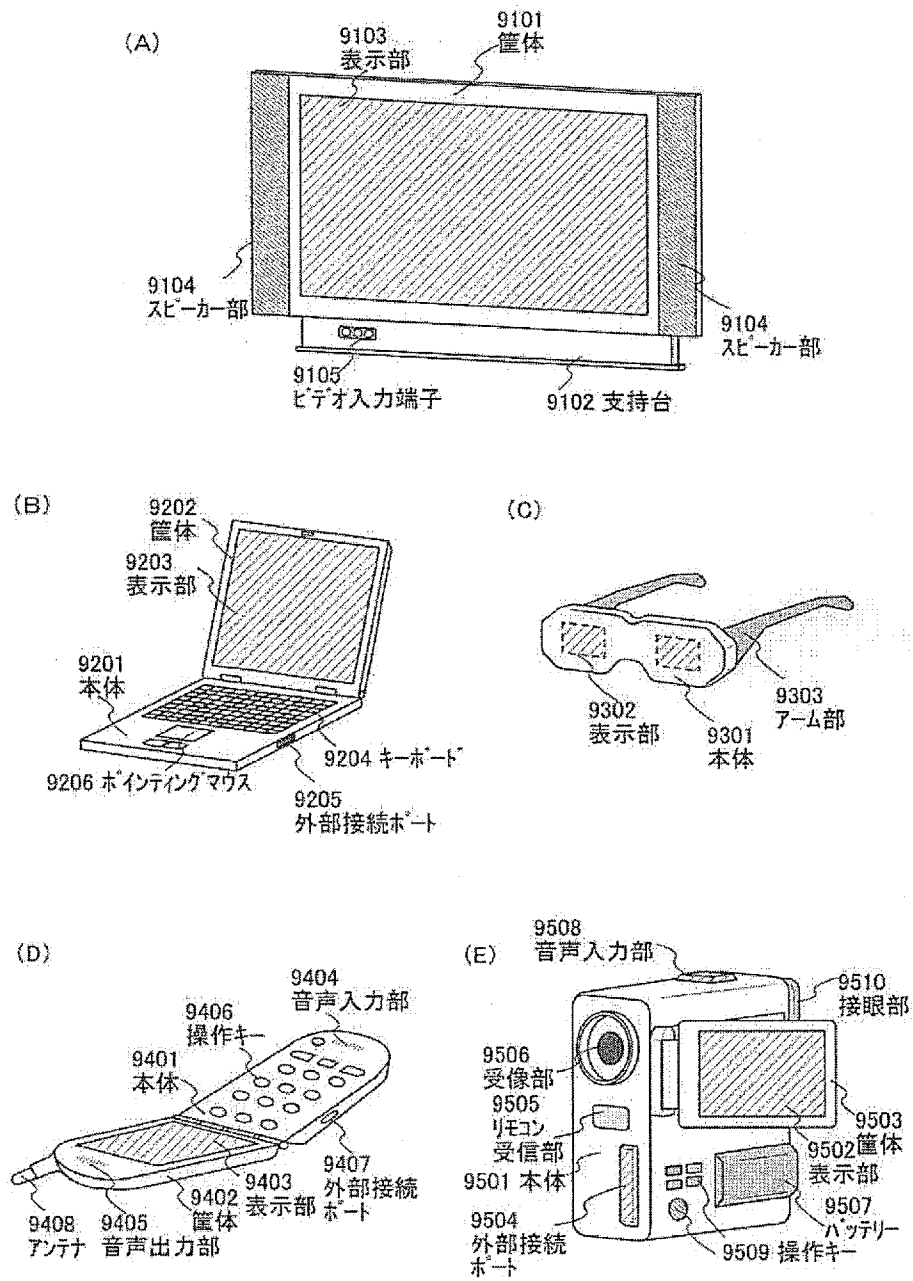
【図 9】



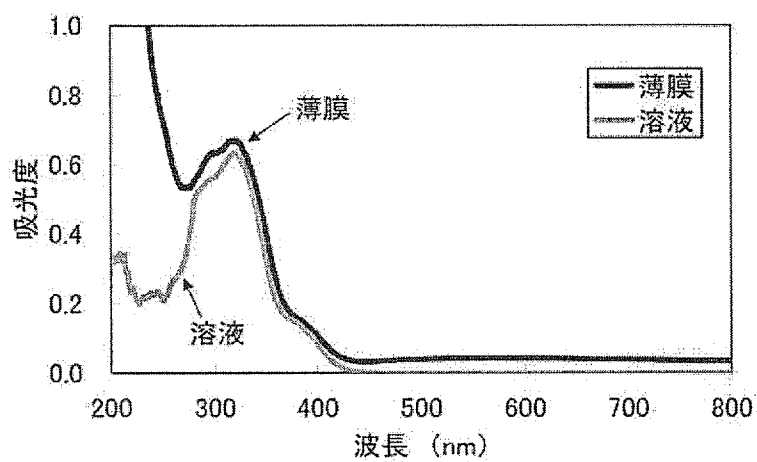
【図 10】



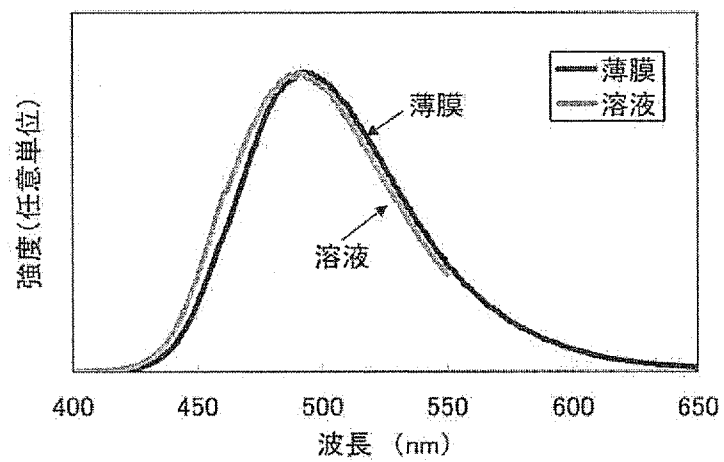
【図 12】



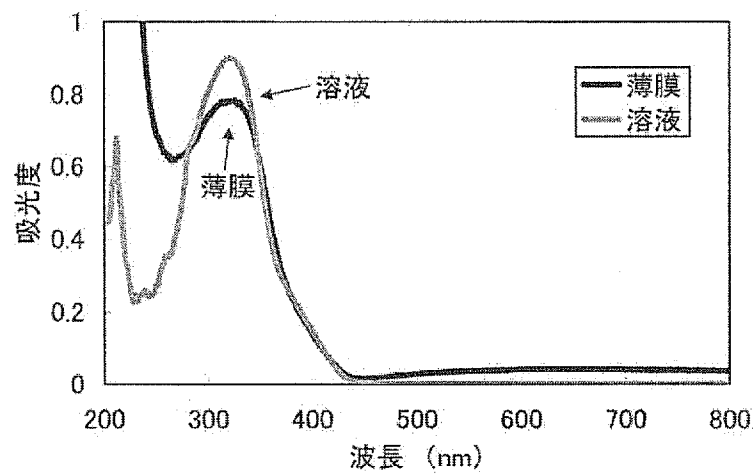
【図 17】



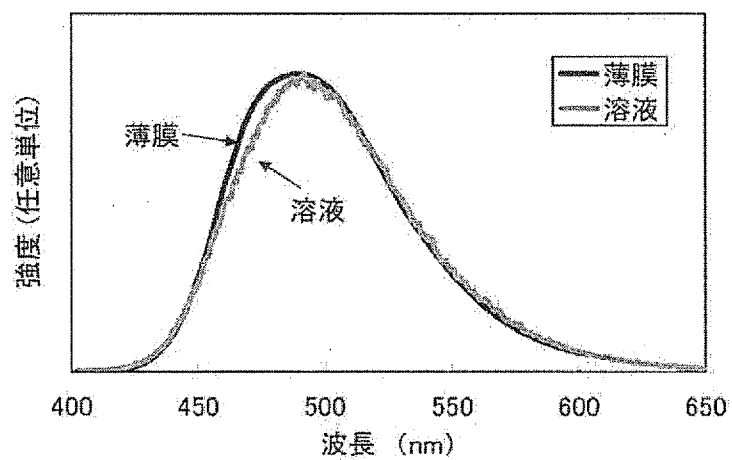
【図 18】



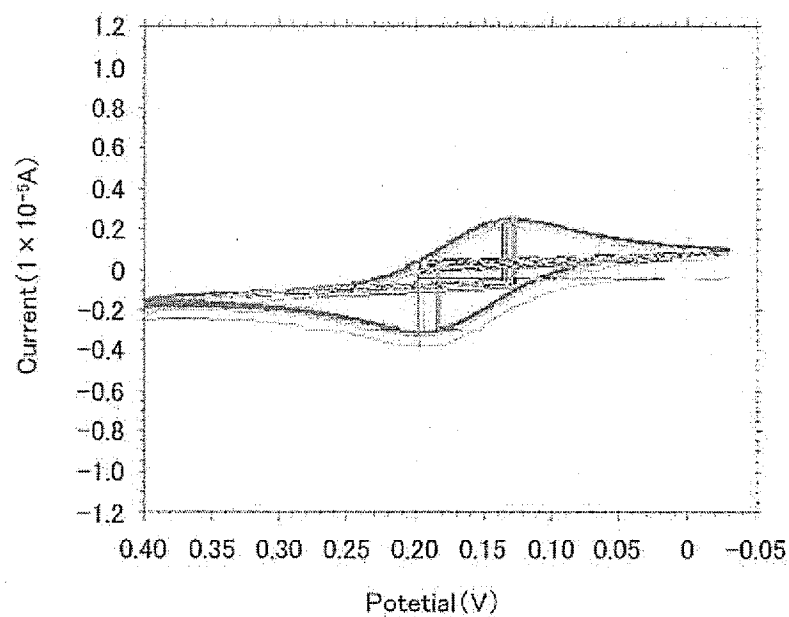
【図 19】



【図 20】

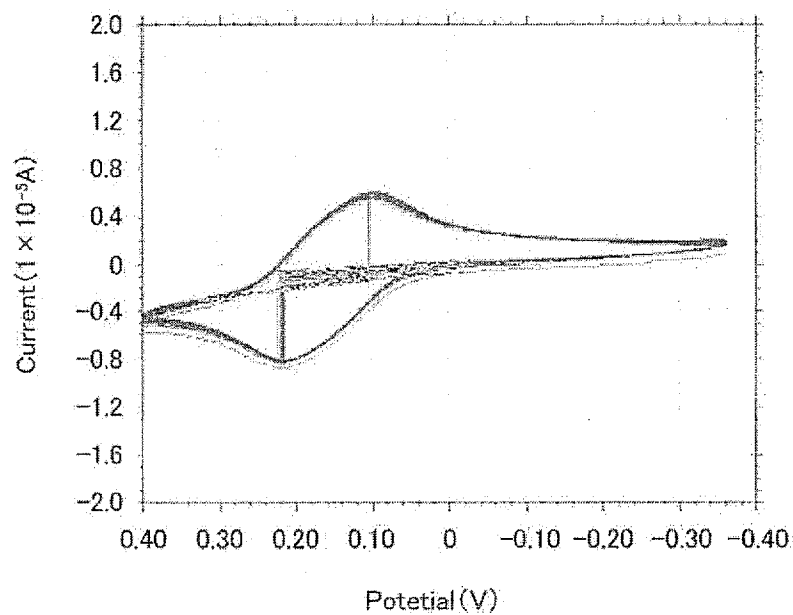


【図 28】





【図 29】



【図 33】

